

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

FRANCISCO FERNANDES FRIGHETTO

ESPECTRO DE RESSONÂNCIA DE FORMA DO MONÔMERO DE ÁCIDO  
ACRÍLICO, SUAS EQUIVALENTES METILADAS E SEUS DÍMEROS

CURITIBA

2020

FRANCISCO FERNANDES FRIGHETTO

ESPECTRO DE RESSONÂNCIA DE FORMA DO MONÔMERO DE ÁCIDO  
ACRÍLICO, SUAS EQUIVALENTES METILADAS E SEUS DÍMEROS

Dissertação apresentada no Programa de Pós-Graduação em Física, Setor de Exatas, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Márcio Henrique Franco Bettega

CURITIBA

2020

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR  
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

F912e Frighetto, Francisco Fernandes  
Espectro de ressonância de forma do monômero de ácido acrílico, suas equivalentes metiladas e seus dímeros [recurso eletrônico] / Francisco Fernandes Frighetto. – Curitiba, 2020.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Física, 2020.

Orientador: Márcio Henrique Franco Bettega.

1. Ácido acrílico. 2 Ressonância. I. Universidade Federal do Paraná. II. Bettega, Márcio Henrique Franco. III. Título.

CDD: 543.67

Bibliotecária: Vanusa Maciel CRB- 9/1928



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO FÍSICA - 40001016020P4

## TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em FÍSICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da Dissertação de Mestrado de **FRANCISCO FERNANDES FRIGHETTO** intitulada: "**Espectro de ressonância de forma do monômero de ácido acrílico, suas equivalentes metiladas e seus dímeros**", sob orientação do Prof. Dr. MARCIO HENRIQUE FRANCO BETTEGA, que após terem inquirido o aluno e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 31 de Agosto de 2020.

Assinatura Eletrônica

31/08/2020 17:47:49.0

MARCIO HENRIQUE FRANCO BETTEGA

Presidente da Banca Examinadora (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica

31/08/2020 18:19:06.0

MARCO AURELIO PINHEIRO LIMA

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS)

Assinatura Eletrônica

04/09/2020 10:52:19.0

ROMARLY FERNANDES DA COSTA

Avaliador Interno (FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC)

---

Centro Politécnico - Prédio do Setor de Ciências Exatas - 1º Andar - CURITIBA - Paraná - Brasil

CEP 81531-980 - Tel: (41) 3361-3096 - E-mail: posgrad@fisica.ufpr.br

Documento assinado eletronicamente de acordo com o disposto na legislação federal Decreto 8539 de 08 de outubro de 2015.

Gerado e autenticado pelo SIGA-UFPR, com a seguinte identificação única: 51209

Para autenticar este documento/assinatura, acesse <https://www.prppg.ufpr.br/siga/visitante/autenticacaoassinaturas.jsp> e insira o código 51209



## **AGRADECIMENTOS**

- Ao prof. Dr. Márcio Henrique Franco Bettega pela paciência e orientação no decorrer destes dois anos.
- Aos colegas e professores do grupo GFAM por sempre me ajudarem e me aconselharem quando precisei.
- Aos colegas da pós-graduação, pela boa convivência e discussões interessantes.
- Aos professores da pós-graduação, pelo aprendizado que me proporcionaram.
- À minha mãe, Fátima Regina Fernandes Frighetto, à meu pai, Renan Frighetto, e à meu irmão, Rodrigo Fernandes Frighetto, por sempre estarem comigo quando precisei e por me aturarem nestes dois anos.
- Ao prof. Dr. Carlos Carvalho pelo suporte computacional.
- À CAPES pelo auxílio financeiro fornecido na forma da bolsa de mestrado.

## RESUMO

Neste trabalho são apresentadas as seções de choque integrais e diferenciais de espalhamento elástico de elétrons de baixa energia pelos monômeros de ácido acrílico ( $C_3H_4O_2$ ), dímeros de ácido acrílico ( $C_6H_8O_4$ ) e pelas equivalentes metiladas do ácido acrílico (ácido crônico trans, ácido metacrílico, acrilato de metila –  $C_4H_6O_2$ ). Os dados obtidos para as posições das ressonâncias do ácido acrílico são comparados com dados experimentais de DEA. Infelizmente não foram encontrados dados teóricos ou experimentais relativos (diretamente ou indiretamente) ao espalhamento de elétrons para as outras moléculas. Foi feita uma análise sobre a interação entre o grupo vinil ( $C_2H_3$ ) e o grupo carboxílico ( $COOH$ ) nos monômeros de ácido acrílico como forma de investigar a origem de suas ressonâncias. Fez-se uma análise relativa aos efeitos da metilação nas posições e larguras das ressonâncias, e nos padrões oscilatórios das seções de choque diferenciais dos monômeros do ácido acrílico por meio de comparação com suas equivalentes metiladas. Também se investigou o impacto das ligações de hidrogênio nas seções de choque de complexos moleculares a partir da comparação entre os monômeros de ácido acrílico com seus dímeros. Os cálculos de seção de choque foram feitos a partir do método multicanal de Schwinger, com parte dos cálculos sendo feitos com a implementação de pseudopotenciais e a outra parte sendo do tipo *all-electron*. A razão para a realização de cálculos *all-electron* é a de testar a eficiência dos orbitais virtuais de valência (VVO's), que de momento não estão implementados com pseudopotenciais, para calcular as seções de choque de simetrias ressonantes.

**Palavras-chave:** Espalhamento de elétrons, Método Multicanal de Schwinger, Ácido Acrílico, Efeitos da Metilação, Orbitais Virtuais de Valências.

## ABSTRACT

In this work we present integral and differential low energy electron elastic scattering cross sections from acrylic acid monomers ( $C_3H_4O_2$ ), acrylic acid dimers ( $C_6H_8O_4$ ) and the methylated equivalents of acrylic acid (crotonic acid trans, methacrylic acid and methyl acrylate –  $C_4H_6O_2$ ). The results obtained for the positions of the resonances of acrylic acid are compared with experimental DEA results. Unfortunately, no theoretical or experimental results (direct or indirect) were found for the electron scattering by the other molecules. An analysis about the interaction of the vinyl group ( $C_2H_3$ ) with the carboxylic group ( $COOH$ ) was done in the monomers of acrylic acid as a way to investigate the origins of its resonances. An analysis related to the methylation effects in the positions and widths of the resonances, and in the oscillatory patterns in the differential cross sections of the monomers of acrylic acid was done via comparison with its methylated equivalents. It was also investigated the impact of hydrogen bonds in the cross section of molecular complexes through comparison between the monomers of acrylic acid with its dimers. The cross section calculations were done through the Schwinger multichannel method, with part of the calculations being done with the pseudopotential implementation and the other part being an *all-electron* type. The reason for the *all-electron* calculations was to test the efficiency of the virtual valence orbitals (VVO's), which in the moment are not implemented with pseudopotentials, to calculate the cross sections of resonant symmetries.

**Keywords:** Electron Scattering, Schwinger Multichannel Method, Acrylic Acid, Methylation Effects, Virtual Valence Orbitals.

## Lista de Figuras

Figura (1.1) – (Esquerda) Resultados obtidos por Boudaiffa <i>et al.</i> [11] para quebra da simples fita, quebra da dupla fita e perda de helicidade de DNA bacteriano em decorrência da irradiação de elétrons de baixa energia. (Direita) Resultados de DEA para (A) timina, (B) água e (C) álcool tetraidrofurfurílico. Figuras retiradas da referência [11].	16
Figura (1.2) – Representação do processo de DEA direta (esquerda) e indireta (direita). Figura adaptada de figuras retiradas da referência [12].	17
Figura (1.3) – Estrutura molecular das moléculas de (a) etileno, (b) ácido fórmico e (c) ácido acrílico.	19
Figura (2.1) – Representação esquemática indicando as variáveis $r$ , $k_i$ , $\theta$ e $\phi$ .	31
Figura (2.2) – Representação pictórica da condição de contorno (2.3.5), indicando a onda plana incidente com momento $k_i$ e as ondas esféricas emergentes do alvo.	32
Figura (2.3) – Representação de como uma ressonância é formada em um processo de espalhamento por um potencial de poço quadrado atrativo. Mais informações no texto.	37
Figura (2.4) – Rotações de Euler usadas para realizar a mudança de referencial. As rotações são feitas de tal forma que o eixo $z'$ coincide com a direção de incidência $k_i$ .	49
Figura (2.5) – Esquerda: comparação entre as funções de onda (três primeiros painéis) radiais reais (linha pontilhada) e as pseudofunções de onda (linha contínua), e comparação entre os potenciais radiais (último painel) reais (linha pontilhada) e os pseudopotenciais (linhas contínuas) para diferentes momentos angulares no átomo de Molibdênio. Direita: comparação entre as derivadas logarítmicas de funções de onda radiais reais (pontilhada) e pseudofunções de onda (linha contínua) para diferentes momentos angulares em $r = 3.0 \text{ a.u.}$ no átomo de Molibdênio. Figuras retiradas da referência [69].	60
Figura (3.1) – Resultados experimentais para o processo de DEA do ácido acrílico. Figura adaptada de figuras retiradas da referência [28].	63
Figura (3.2) - Estrutura molecular dos monômeros de ácido acrílico (a) <i>s-cis</i> e (b) <i>s-trans</i> .	65
Figura (3.3) – Estrutura molecular dos dímeros de ácido acrílico (a) <i>cis-cis</i> , (b) <i>cis-trans</i> e (c) <i>trans-trans</i> .	65
Figura (3.4) – Estrutura molecular do (a) etileno e do (b) ácido fórmico <i>s-trans</i> .	70
Figura (3.5) – (a) LUMO e (b) LUMO+3 do ácido acrílico <i>s-cis</i> . Estes LUMO's são praticamente os mesmos do ácido acrílico <i>s-trans</i> .	72
Figura (3.6) – Seção de choque integral por simetria do ácido acrílico <i>s-cis</i> e <i>s-trans</i> na aproximação SE.	73
Figura (3.7) - Seção de choque integral da simetria $A'$ (superior) e $A''$ (inferior) do ácido acrílico <i>s-cis</i> e <i>s-trans</i> na aproximação SEP.	74
Figura (3.8) – Seção de choque integral na aproximação SEP com a inclusão de <i>Born-closure</i> do ácido acrílico <i>s-cis</i> e <i>s-trans</i> .	76

Figura (3.9) – Seção de choque diferencial do ácido acrílico <i>s-cis</i> e <i>s-trans</i> nas aproximações SEP e SEP+Born para algumas energias.....	77
Figura (3.10) – Comparação entre as seções de choque integrais do etileno, do ácido fórmico <i>s-trans</i> , e do ácido acrílico <i>s-cis</i> e <i>s-trans</i> na aproximação SE (superior) e SEP (inferior).....	80
Figura (3.11) – LUMO (a) do etileno, (b) do ácido fórmico e (c) do ácido acrílico, e LUMO+3 (d) do ácido acrílico.....	81
Figura (3.12) - (a) LUMO, (b) LUMO+1, (c) LUMO+4 e (d) LUMO+5 do dímero de ácido acrílico <i>cis-cis</i> . Estes LUMO's são praticamente os mesmos nas outras conformações dos dímeros de ácido acrílico. ....	83
Figura (3.13) – Seção de choque integral na aproximação SE das simetrias ressonantes do dímero de ácido acrílico <i>cis-cis</i> . ....	84
Figura (3.14) – Seção de choque integral na aproximação SE das simetrias ressonantes do dímero de ácido acrílico <i>cis-trans</i> . ....	84
Figura (3.15) – Seção de choque integral na aproximação SE das simetrias ressonantes do dímero de ácido acrílico <i>trans-trans</i> . ....	85
Figura (4.1) – Estruturas moleculares das moléculas de ácido crôtonico trans (a) <i>s-cis</i> e (b) <i>s-trans</i> , de ácido metacrílico (c) <i>s-cis</i> e (d) <i>s-trans</i> , e de acrilato de metila (e) <i>s-cis</i> e (f) <i>s-trans</i> . ....	87
Figura (4.2) – LUMO (a) e LUMO+4 do ácido crôtonico trans <i>s-cis</i> , LUMO (c) e LUMO+3 (d) do ácido metacrílico <i>s-cis</i> , LUMO (e) e LUMO+3 (f) do acrilato de metila <i>s-cis</i> . Estes LUMO's são praticamente os mesmos das correspondentes <i>s-trans</i> . ....	94
Figura (4.3) – Seção de choque integral nas aproximações SE (superior) e SEP (inferior) para a molécula de ácido crôtonico trans <i>s-cis</i> e <i>s-trans</i> . ....	95
Figura (4.4) – Seção de choque integral na aproximação SEP+Born do ácido crôtonico trans <i>s-cis</i> e <i>s-trans</i> . ....	96
Figura (4.5) – Seção de choque diferencial do ácido crôtonico trans <i>s-cis</i> e <i>s-trans</i> nas aproximações SEP e SEP+Born para algumas energias. ....	97
Figura (4.6) – Seção de choque integral nas aproximações SE (superior) e SEP (inferior) para a molécula de ácido metacrílico <i>s-cis</i> e <i>s-trans</i> . ....	98
Figura (4.7) – Seção de choque integral na aproximação SEP+Born do ácido metacrílico <i>s-cis</i> e <i>s-trans</i> . ....	99
Figura (4.8) – Seção de choque diferencial do ácido metacrílico <i>s-cis</i> e <i>s-trans</i> nas aproximações SEP e SEP+Born para algumas energias. ....	100
Figura (4.9) – Seção de choque integral nas aproximações SE (superior) e SEP (inferior) para a molécula de acrilato de metila <i>s-cis</i> e <i>s-trans</i> . ....	101
Figura (4.10) – Seção de choque integral na aproximação SEP+Born do acrilato de metila <i>s-cis</i> e <i>s-trans</i> . ....	102
Figura (4.11) – Seção de choque diferencial do acrilato de metila <i>s-cis</i> e <i>s-trans</i> nas aproximações SEP e SEP+Born para algumas energias. ....	103

Figura (4.12) - Seção de choque integral nas aproximações SE (superior) e SEP (inferior) para o ácido acrílico e suas equivalentes metiladas. ....	104
Figura (4.13) – Seções de choque diferencial do ácido acrílico e do ácido crôtonico na aproximação SEP para algumas energias. ....	107
Figura (4.14) – Seções de choque diferencial do ácido acrílico e do ácido metacrílico na aproximação SEP para algumas energias. ....	108
Figura (4.15) – Seções de choque diferencial do ácido acrílico e do acrilato de metila na aproximação SEP para algumas energias. ....	108
Figura (5.1) – LUMO das moléculas de (a) etileno e de (b) ácido fórmico obtidos pelos cálculos de estruturas eletrônicas para os VVO's.....	116
Figura (5.2) – (a) LUMO e (b) LUMO+1 da molécula de ácido acrílico <i>s-cis</i> obtidos pelos cálculos de estruturas eletrônicas para os VVO's. Praticamente os mesmos orbitais são obtidos para a conformação <i>s-trans</i> . ....	116
Figura (5.3) – (a) LUMO e (b) LUMO+1 da molécula de ácido crotonico trans <i>s-cis</i> , (c) LUMO e (d) LUMO+1 da molécula de ácido metacrílico <i>s-cis</i> , (e) LUMO e (f) LUMO+1 da molécula de acrilato de metila <i>s-cis</i> . Todos estes orbitais foram obtidos pelos cálculos de estruturas eletrônicas para os VVO's. Praticamente os mesmos orbitais são obtidos para as conformações <i>s-trans</i> . ....	117
Figura (5.4) – Seção de choque integral das simetrias $A_g$ e $B_{2g}$ do etileno na aproximação SEP usando VVO's, IVO's e MVO's.....	118
Figura (5.5) – Seção de choque integral das simetrias $A_u$ , $B_{1g}$ , $B_{3g}$ , $B_{1u}$ , $B_{2u}$ e $B_{3u}$ do etileno na aproximação SEP usando VVO's, IVO's e MVO's. ....	119
Figura (5.6) – Comparação entre a seção de choque integral do etileno na aproximação SEP usando VVO's, IVO's e MVO's com os dados teóricos da referência [87] e os dados experimentais da referência [90]. ....	120
Figura (5.7) – Comparação entre as seções de choque diferenciais do etileno na aproximação SEP usando VVO's, IVO's e MVO's para algumas energias com os dados experimentais da referência [90]. ....	120
Figura (5.8) – Seção de choque integral das simetrias $A'$ e $A''$ do ácido fórmico na aproximação SEP usando VVO's, IVO's e MVO's.....	121
Figura (5.9) – Comparação entre a seção de choque integral do etileno na aproximação SEP e SEP+Born usando VVO's, IVO's e MVO's com os dados experimentais da referência [85]. ....	122
Figura (5.10) – Comparação entre a seções de choque diferenciais do ácido fórmico na aproximação SEP+Born usando VVO's, IVO's e MVO's para algumas energias com os dados experimentais da referência [85]. ....	122
Figura (5.11) - Seção de choque integral das simetrias $A'$ e $A''$ do ácido acrílico <i>s-cis</i> na aproximação SEP usando VVO's, IVO's e MVO's.....	124
Figura (5.12) - Seção de choque integral das simetrias $A'$ e $A''$ do ácido acrílico <i>s-trans</i> na aproximação SEP usando VVO's, IVO's e MVO's.....	124

Figura (5.13) - Seção de choque integral do ácido acrílico <i>s-cis</i> (esquerda) e <i>s-trans</i> (direita) na aproximação SEP e SEP+Born usando VVO's, IVO's e MVO's. ....	125
Figura (5.14) - Seções de choque diferenciais do ácido acrílico <i>s-cis</i> na aproximação SEP+Born usando VVO's, IVO's e MVO's para algumas energias. ....	126
Figura (5.15) - Seções de choque diferenciais do ácido acrílico <i>s-trans</i> na aproximação SEP+Born usando VVO's, IVO's e MVO's para algumas energias. ....	126
Figura (5.16) - Seção de choque integral da simetria $A''$ dos monômeros de ácido acrílico e de suas equivalentes metiladas na aproximação SEP usando VVO's. ....	127

## Lista de Tabelas

Tabela (2.1) – Tempos típicos de alguns processos. Tabela adaptada da referência [54]....	24
Tabela (3.1) – Parte dos processos de DEA identificados pela referência [28] com suas respectivas intensidades relativas e energias do pico. As energias dos picos foram estimadas com base na Figura (3.1).....	64
Tabela (3.2) – Base $5d5p3d$ usada para os átomos de carbono e oxigênio nos cálculos de espalhamento.....	66
Tabela (3.3) - Base $4s/3s1p$ usada para os átomos de hidrogênio nos cálculos de espalhamento.....	66
Tabela (3.4) - Número de configurações usadas em diferentes cálculos SEP de cada simetria do ácido acrílico.....	68
Tabela (3.5) – $l_{SMC}$ usado em cada faixa de energia no <i>Born-closure</i> para o ácido acrílico <i>s-cis</i> e <i>s-trans</i> . ....	69
Tabela (3.6) – Número de configurações usadas no cálculo SEP de cada simetria do etileno. ....	70
Tabela (3.7) – Número de configurações usadas no cálculo SEP de cada simetria do ácido fórmico <i>s-trans</i> . ....	71
Tabela (3.8) – Posições estimadas a partir da equação (3.2.1) para as ressonâncias de forma $\pi^*$ do ácido acrílico <i>s-cis</i> e <i>s-trans</i> . ....	71
Tabela (3.9) – Comparação entre as posições das ressonâncias $\pi^*$ obtidas a partir dos diferentes cálculos feitos na simetria $A''$ dos monômeros de ácido acrílico.....	75
Tabela (3.10) - Posições estimadas a partir da equação (3.2.1) para as ressonâncias de forma $\pi^*$ dos dímeros de ácido acrílico <i>cis-cis</i> , <i>cis-trans</i> e <i>trans-trans</i> . ....	83
Tabela (4.1) – Momentos de dipolo calculados e disponíveis de outras fontes para as equivalentes metiladas. ....	89
Tabela (4.2) – $l_{SMC}$ usado em cada faixa de energia no <i>Born-closure</i> para o ácido crôtonico <i>s-cis</i> e <i>s-trans</i> .....	90
Tabela (4.3) – $l_{SMC}$ usado em cada faixa de energia no <i>Born-closure</i> para o ácido metacrílico <i>s-cis</i> e <i>s-trans</i> .....	91
Tabela (4.4) – $l_{SMC}$ usado em cada faixa de energia no <i>Born-closure</i> para o acrilato de metila <i>s-cis</i> e <i>s-trans</i> .....	92
Tabela (4.5) - Posições estimadas para as ressonâncias de forma $\pi^*$ das equivalentes metiladas do ácido acrílico partir da equação (3.2.1). ....	93
Tabela (4.6) – Posições das ressonâncias $\pi^*$ de acordo com a lei de escala (3.2.1), com os cálculos na aproximação SEP para o ácido acrílico e suas equivalentes metiladas. ....	105



Tabela (4.7) - Posições das estruturas $\sigma^*$ de acordo com os cálculos na aproximação SEP para o ácido acrílico e suas equivalentes metiladas. ....	105
Tabela (5.1) – Número de configurações por simetria usados nos cálculos de espalhamento com todos os elétrons na aproximação SEP para o etileno. ....	112
Tabela (5.2) – Número de configurações por simetria usados nos cálculos de espalhamento com todos os elétrons na aproximação SEP para o ácido fórmico. ....	112
Tabela (5.3) – Número de configurações por simetria usados nos cálculos de espalhamento com todos os elétrons na aproximação SEP para o ácido acrílico. ....	113
Tabela (5.4) – $l_{SMC}$ usado em cada faixa de energia no <i>Born-closure</i> para o ácido fórmico em cada cálculo de espalhamento com todos os elétrons efetuado. ....	113
Tabela (5.5) - $l_{SMC}$ usado em cada faixa de energia no <i>Born-closure</i> para o ácido acrílico s-cis em cada cálculo de espalhamento com todos os elétrons efetuado. ....	114
Tabela (5.6) - $l_{SMC}$ usado em cada faixa de energia no <i>Born-closure</i> para o ácido acrílico s-trans em cada cálculo de espalhamento com todos os elétrons efetuado. ....	115
Tabela (5.7) – Posição das ressonâncias $\pi^*$ da simetria $A''$ do ácido acrílico s-cis e s-trans nos cálculos SEP. ....	125
Tabela (5.8) - Posições esperadas das ressonâncias $\pi^*$ dos monômeros de ácido acrílico e suas equivalentes metiladas de acordo com a lei de escala (3.2.1) e cálculos na aproximação SEP com VVO's. ....	128

# Sumário

<b>1</b>	<b>Introdução .....</b>	<b>15</b>
<b>2</b>	<b>Descrição Teórica .....</b>	<b>22</b>
2.1	Introdução .....	22
2.2	Método variacional Hartree-Fock .....	23
2.3	Espalhamento por um Potencial .....	29
2.3.1	Princípio Variacional de Schwinger .....	34
2.3.2	Ressonâncias .....	37
2.4	O Método Multicanal de Schwinger .....	39
2.4.1	Quadratura de Gauss-Legendre .....	46
2.4.2	Decomposição de Valor Singular (SVD) .....	47
2.5	Mudança de Referencial .....	48
2.6	Aproximação Estático-Troca (SE) e Estático-Troca-Polarização (SEP) ...	50
2.6.1	Orbitais Virtuais Melhorados (IVO's), Orbitais Virtuais Modificados (MVO's) e Orbitais Virtuais de Valência (VVO's) .....	52
2.7	Aproximação de Born ( <i>Born-closure</i> ) .....	55
2.8	Pseudopotenciais .....	57
2.8.1	Pseudopotenciais de norma conservada .....	58
2.8.2	Pseudopotenciais de Bachelet, Hamann e Schlüter .....	61
<b>3</b>	<b>Monômeros e Dímeros de Ácido Acrílico .....</b>	<b>63</b>
3.1	Introdução .....	63
3.2	Procedimentos Computacionais .....	64
3.3	Resultados e Discussão .....	71
3.3.1	Comparação com os dados Experimentais .....	78
3.3.2	Comparação com o Etileno e o Ácido Fórmico .....	79
3.3.3	Dímeros de Ácido Acrílico .....	82
3.4	Considerações Finais .....	85
<b>4</b>	<b>Equivalentes Metiladas do Ácido Acrílico .....</b>	<b>87</b>
4.1	Introdução .....	87
4.2	Procedimentos Computacionais .....	88
4.3	Resultados e Discussão .....	92
4.3.1	Ácido Crotônico .....	94
4.3.2	Ácido Metacrílico .....	97
4.3.3	Acrilato de Metila .....	100
4.3.4	Comparação entre o ácido acrílico e suas equivalentes metiladas	103
4.4	Considerações Finais .....	109
<b>5</b>	<b>Cálculos de Espalhamento Elástico com VVO's .....</b>	<b>110</b>

5.1	Introdução .....	110
5.2	Procedimentos Computacionais .....	111
5.3	Resultados e Discussão.....	116
5.3.1	Etileno .....	117
5.3.2	Ácido Fórmico .....	121
5.3.3	Ácido Acrílico .....	123
5.3.4	Equivalentes Metiladas do Ácido Acrílico.....	127
5.4	Considerações Finais .....	128
6	<b>Conclusões.....</b>	<b>129</b>
7	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>131</b>

# Capítulo 1

## Introdução

A descrição de processos de espalhamento de elétrons de baixa energia por moléculas é de extremo interesse no âmbito acadêmico e para diversas aplicações na indústria e na medicina.

Na indústria, estes processos de espalhamento são utilizados para a modelagem de plasmas de processamento, usados, por exemplo, na produção de circuitos integrados e dispositivos microeletrônicos [1-7]. Neste caso, um gás é ionizado por uma descarga elétrica de forma a gerar íons e elétrons livres no gás. Em seguida, estes elétrons livres colidem com os componentes neutros do gás, gerando constituintes importantes para o plasma a partir da dissociação destes componentes neutros. Por fim, estes constituintes do plasma podem interagir com uma determinada estrutura de interesse, interação que é extremamente dependente das condições na qual o plasma se encontra. Dependendo de como esta interação ocorre, estes plasmas podem ser usados para o revestimento (*coating*), purificação (*cleaning*), corrosão controlada (*etching*) e polimerização de substratos (*plasma polymerization*) na superfície de um material.

Na Astrofísica, a compreensão de como os processos de espalhamento de elétrons vindos, por exemplo, da radiação solar com moléculas presentes em atmosferas planetárias permite um melhor entendimento de diversos fenômenos que ocorrem nestas atmosferas [8-10], como as auroras boreais, e a composição das suas ionosferas.

Em sistemas biológicos, o espalhamento de elétrons de baixa energia com moléculas de DNA pode acarretar a quebra da simples fita, quebra da dupla fita e perda de helicidade, como mostrado por Boudaiffa *et al.* [11] para o caso de DNA bacteriano, cujos resultados experimentais se encontram na Figura (1.1). A incidência de radiação ionizante em sistemas biológicos não só irá gerar danos

diretamente ao DNA por meio de sua ionização como também irá gerar produtos secundários, dentre eles uma quantidade considerável de elétrons livres de baixa energia (menor que 20 eV).

Estes elétrons irão eventualmente colidir com a estrutura do DNA, podendo formar um estado iônico negativo temporário com este, sendo capaz de levar a danos na estrutura do DNA por meio da sua dissociação, mediada pelo processo de captura eletrônica dissociativa (DEA<sup>1</sup>) ou pela sua excitação eletrônica.

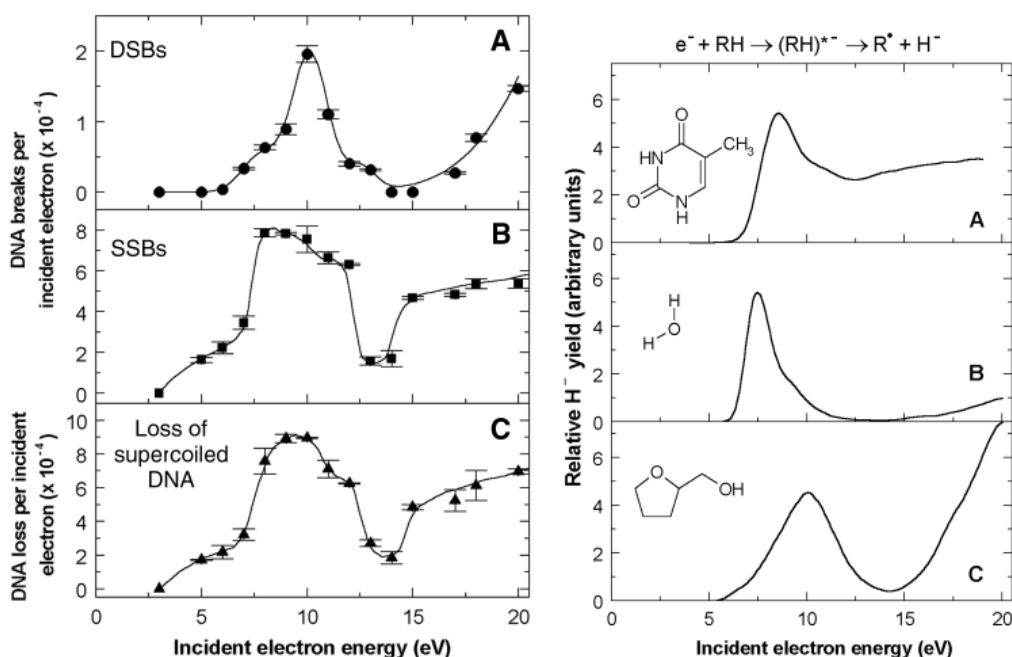


Figura (1.1) – (Esquerda) Resultados obtidos por Boudaiffa *et al.* [11] para quebra da simples fita, quebra da dupla fita e perda de helicidade de DNA bacteriano em decorrência da irradiação de elétrons de baixa energia. (Direita) Resultados de DEA para (A) timina, (B) água e (C) álcool tetraidrofurfurílico. Figuras retiradas da referência [11].

A formação de um estado iônico negativo temporário ou ressonância é caracterizada pelo aprisionamento do elétron incidente na molécula alvo, formando um estado metaestável. Como será comentando em mais detalhes mais a frente no

<sup>1</sup> Do inglês *Dissociative Electron Attachment*.

trabalho, a formação desta ressonância pode se dar por uma ressonância de forma, uma ressonância de caroço excitado e uma ressonância de Feshbach. Após a formação desta ressonância, a molécula pode retornar ao seu estado original antes da colisão ou em algum estado excitado e o elétron retornar ao contínuo, ou pode dissociar a molécula.

Como descrito por Anusiewicz *et al.* [12], a DEA pode ocorrer de forma direta ou indireta, ambos indicados na Figura (1.2). No caso da DEA direta o elétron incidente com energia  $E$  colide com uma molécula A-B, onde A e B estão quimicamente ligados, e é capturado pela molécula em um orbital antiligante  $\sigma^*$ , formando o ânion  $(A-B)^-$ . Este ânion pode decair via processo elástico, retornando à molécula original (vibracionalmente excitada) e um elétron livre, ou pode causar uma quebra da ligação da molécula gerando os fragmentos  $A+B^-$ . No caso da DEA indireta o elétron incidente é capturado em um orbital  $\pi^*$ , formando o ânion  $(A-B)^-$ , no qual os núcleos atômicos se movem de acordo com a curva de energia potencial de um ânion  $\pi^*$ . Este ânion pode decair via processo elástico ou pode evoluir para um estado  $\sigma^*$ , no qual os núcleos atômicos passam a se mover de acordo com a curva de energia potencial de um ânion  $\sigma^*$ . Esta mudança para um estado  $\sigma^*$  pode causar uma quebra da ligação da molécula gerando os fragmentos  $A+B^-$ .

Vale mencionar que no caso do DNA, o processo de captura eletrônica ocorre de forma local [13], ou seja, a formação de um ânion irá ocorrer em um componente do DNA, e não no DNA como um todo. Isso permite estudar a interação de elétrons com o DNA por meio de seus componentes ou de estruturas semelhantes [14-20].

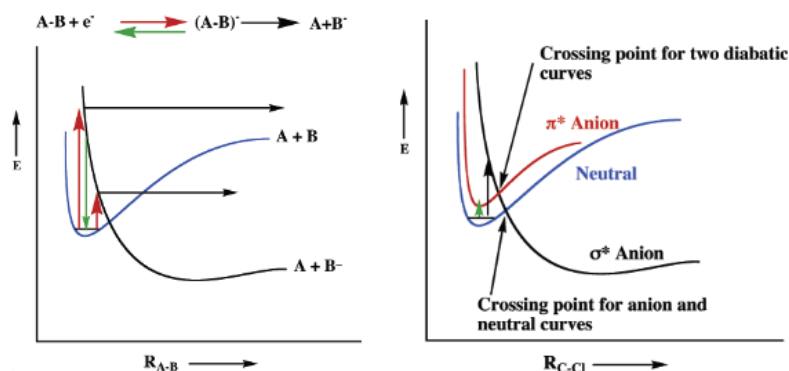


Figura (1.2) – Representação do processo de DEA direta (esquerda) e indireta (direita). Figura adaptada de figuras retiradas da referência [12].

Há três razões pelas quais se optou pelo estudo do espalhamento de elétrons de baixa energia pela molécula de ácido acrílico ( $C_3H_4O_2$ ). Por primeiro, foi detectada a presença de compostos acrílicos (mas não do ácido acrílico em si) em meios interestelares [21,22], que podem estar relacionados com a formação de moléculas mais complexas. Um estudo de como a interação entre elétrons e o ácido acrílico ocorre pode ajudar na compreensão de como estes compostos acrílicos se tornam moléculas mais complexas.

Por segundo, o ácido acrílico é uma molécula geralmente usada na polimerização de plasmas com o propósito de gerar interfaces adesivas, anticorrosivas e biocompatíveis em superfícies de materiais [23-27], sendo usado em diversas aplicações na medicina (implantes, substrato para cultura celular, imobilização de moléculas biológicas, biosensores, implantes) e como interface adesiva de fibras de carbono com compósitos de epóxi, usado na indústria aérea e automotiva.

Por fim, não foram encontrados dados teóricos nem experimentais diretamente relacionados à seção de choque de espalhamento de elétrons pelo ácido acrílico. No entanto, vale comentar que existem dados experimentais de dissociação do ácido acrílico por elétrons de baixa energia [28] que podem ser usados para inferir algumas características esperadas na seção de choque.

Por ser formado a partir da ligação química entre um grupo vinil ( $C_2H_3$ ) e um grupo carboxílico ( $COOH$ ), como pode ser visto na Figura (1.3), é interessante comparar a seção de choque de espalhamento de elétrons do etileno ( $C_2H_4$ ) e do ácido fórmico ( $HCOOH$ ) com a do ácido acrílico. Nesta comparação, procura-se entender como o grupo vinil e carboxílico interagem um com o outro na molécula de ácido acrílico.

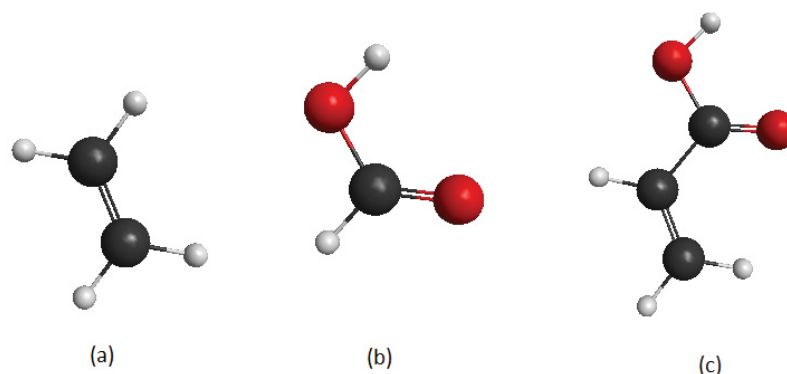


Figura (1.3) – Estrutura molecular das moléculas de (a) etileno, (b) ácido fórmico e (c) ácido acrílico.

Diversos resultados indicam a significância dos efeitos de metilação no funcionamento e funções de moléculas de importância biológica, em especial na molécula de DNA [29,30] , na qual a metilação acarreta alterações epigenéticas<sup>2</sup> fortemente associadas à expressão gênica.

Em situações normais, alterações epigenéticas no DNA têm um papel fundamental no silenciamento do cromossomo X, no desenvolvimento embrionário, no silenciamento de elementos repetitivos, na diferenciação celular, na pluripotência celular, dentre outros processos importantes [29,30]. Em casos de metilação aberrante (hipermetilação ou hipometilação), as alterações epigenéticas decorrentes podem proporcionar a supressão de certos genes associados a processos que impediriam a formação de células cancerosas (como a apoptose) [30,31]. Vale ressaltar que o desenvolvimento de outras condições patológicas, como certas doenças autoimunes (por exemplo, artrite reumatoide [32]) e neurológicas (por exemplo, síndrome de Rett [29]), também estão associadas à metilação aberrante do DNA.

---

<sup>2</sup> Alterações epigenéticas do DNA são alterações que modificam os genes sem alterar o código genético.



Há também resultados relativos aos efeitos de alterações epigenéticas do DNA no comportamento [33] e na memória [34] de abelhas. Estes resultados têm significativa importância pelo fato de permitirem um estudo de como são reguladas as mudanças comportamentais e processos relativos à memória (como a aprendizagem) em abelhas, e de que talvez seja possível estender estes resultados para outros animais (como mamíferos).

Estudos associados aos efeitos da metilação no espalhamento de elétrons com moléculas orgânicas [35-39] têm indicado diferenças significativas nas seções de choque diferencial, e nas formas e posições das ressonâncias entre as moléculas estudadas e as suas equivalentes metiladas. Com o propósito de continuar a investigar estes efeitos de metilação nas seções de choque, também foi feito um estudo com relação as equivalentes metiladas do ácido acrílico ( $C_4H_6O_2$ ), que são as moléculas de ácido crotônico, ácido metacrílico e acrilato de metila.

Optou-se também por estudar os dímeros de ácido acrílico juntamente com seus monômeros uma vez que em amostras gasosas de ácido acrílico identificou-se uma presença pequena, rondando entre 2% e 6%, de dímeros [40-43]. Desta forma, por mais que seja pequena, a existência destes dímeros nestas amostras pode gerar discrepâncias entre o que é esperado teoricamente e o que é identificado experimentalmente para as seções de choque de espalhamento por elétrons. Vale também comentar a importância biológica de se estudar complexos moleculares com ligações de hidrogênio [44-46], presentes em diversos sistemas biológicos, como o próprio DNA.

Também irá se fazer uso de um tipo diferente de orbital para a realização de parte dos cálculos de espalhamento neste trabalho, os orbitais virtuais de valência (VVO's<sup>3</sup>) [47], para verificar a sua eficiência em comparação a cálculos usando os

---

<sup>3</sup> Do inglês *Valence Virtual Orbitals*.

orbitais virtuais melhorados (IVO's<sup>4</sup>) [48] e orbitais virtuais modificados (MVO's<sup>5</sup>) [49], de forma a identificar se é válido usar os VVO's nos cálculos de espalhamento.

Desta forma, este trabalho se propõem a identificar teoricamente as ressonâncias de forma dos monômeros, das equivalentes metiladas e dos dímeros de ácido acrílico por meio de cálculos de seção de choque de espalhamento elástico de elétrons de baixa energia a partir do método multicanal de Schwinger (SMC<sup>6</sup>) implementado com os pseudopotenciais de Bachelet, Hamann e Schüter (BHS) nas aproximações estático-troca (SE<sup>7</sup>) e estático-troca mais polarização (SEP<sup>8</sup>) com e sem *Born-closure* (uma vez que as moléculas estudadas tem momento de dipolo permanente), bem como procurar por relações entre as seções de choque do etileno e do ácido fórmico com a seção de choque dos monômeros de ácido acrílico.

No caso da comparação entre o uso de VVO's, IVO's e MVO's, os cálculos deverão ser do tipo *all-electron*, uma vez que os VVO's atualmente não estão implementados para serem usados com pseudopotenciais. Esta comparação será feita com relação às simetrias ressonantes das moléculas de etileno, ácido fórmico, ácido acrílico e equivalentes metiladas do ácido acrílico.

---

<sup>4</sup> Do inglês *Improved Virtual Orbitals*.

<sup>5</sup> Do inglês *Modified Virtual Orbitals*.

<sup>6</sup> Do inglês *Schwinger Multichannel*.

<sup>7</sup> Do inglês *Static-Exchange*.

<sup>8</sup> Do inglês *Static-Exchange plus Polarization*.

## Capítulo 2

### Descrição Teórica

#### 2.1 Introdução

O espalhamento de elétrons por moléculas é um problema que envolve sistemas de muitos corpos, não sendo possível resolver a equação de Schroedinger para se obter uma solução. Desta forma, se torna necessário usar certas aproximações e métodos variacionais para adquirir uma solução para o problema em questão.

Neste capítulo se apresenta a base teórica a partir da qual os resultados deste trabalho são obtidos. Em primeiro lugar, irá se tratar do método variacional Hartree-Fock para o cálculo da geometria e estruturas eletrônicas das moléculas a serem usadas como alvo no espalhamento. Em seguida, irá se tratar do espalhamento de uma partícula por um potencial de alcance finito como forma de recuperar conceitos importantes para o espalhamento como um todo. Por fim, irá se tratar do método SMC usado para descrever o espalhamento entre um elétron incidente e a molécula alvo. Em meio a estes tópicos principais, também irá se discutir a aproximação de Born-Oppenheimer, a implementação dos pseudopotenciais de BHS, as aproximações SE e SEP, o uso de *Born-closure*, e o uso de IVO's, de MVO's e de VVO's nos cálculos de espalhamento.

Vale ressaltar que no decorrer deste trabalho estará se utilizando unidades atômicas, de forma que a constante de Planck (dividida por  $2\pi$ )  $\hbar$ , a massa do elétron  $m_e$  e a carga elementar do elétron  $e$  são iguais à unidade. A unidade de energia a ser utilizada é o hartree (1 hartree = 27,21 eV), e as seções de choque

serão dadas em bohr ao quadrado  $a_0^2$  ou ângstrom ao quadrado  $\text{\AA}^2$ , dependendo da situação.

## 2.2 Método variacional Hartree-Fock

Para que se possa discutir o espalhamento de elétrons por uma molécula alvo, é preciso antes falar de como esta molécula alvo será descrita no problema de espalhamento [50]. Para este fim, foi utilizado o método variacional de Hartree-Fock. Antes de se falar propriamente do método variacional de Hartree-Fock é preciso definir alguns aspectos relativos a sistemas moleculares.

Como os núcleos atômicos que formam as moléculas são muito mais pesados do que os elétrons, os núcleos atômicos se movem mais lentamente que os elétrons, como pode ser visto nos tempos típicos apresentados na Tabela (2.1), podendo-se considerar que os elétrons estão sob efeito de um campo gerado por núcleos fixos, consideração conhecida como aproximação de Born-Oppenheimer. Nesta aproximação, a energia cinética dos núcleos fixos é desprezada do Hamiltoniano do sistema para se descrever a dinâmica dos elétrons da molécula:

$$H = H_{el} + V_{Nuc} \quad (2.2.1)$$

$$H_{el} = - \sum_{i=1}^N \frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_i^N \sum_{i>j}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.2.2)$$

$$V_{Nuc} = \sum_A^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A \cdot Z_B}{r_{AB}} \quad (2.2.3)$$

onde  $N$  é o número total de elétrons,  $M$  é o número total de núcleos atômicos,  $\nabla_i^2/2$  é o operador de energia cinética do  $i$ -ésimo elétron,  $-Z_A/r_{iA}$  é o operador da energia potencial entre o  $i$ -ésimo elétron e o  $A$ -ésimo núcleo atômico com carga  $Z_A$  separados por uma distância  $r_{iA}$ ,  $1/r_{ij}$  é o operador da energia potencial entre o  $i$ -ésimo elétron e o  $j$ -ésimo elétron separados por uma distância  $r_{ij}$ , e  $Z_A \cdot Z_B/r_{AB}$  é o operador da energia potencial entre o  $A$ -ésimo núcleo atômico e o  $B$ -ésimo núcleo atômico separados por uma distância  $r_{AB}$ , que na aproximação de Born-Oppenheimer é uma constante. O operador  $H_{el}$  corresponde ao Hamiltoniano

eletrônico do sistema e condensaria todos os operadores relativos aos elétrons do sistema, enquanto que  $V_{Nuc}$  corresponde ao termo constante  $Z_A \cdot Z_B / r_{AB}$ .

Processo	Tempo típico (s)
Colisão (1 eV)	$1 \times 10^{-16}$
Colisão (10 eV)	$3 \times 10^{-17}$
Colisão (30 eV)	$2 \times 10^{-17}$
Excitação Eletrônica	$5 \times 10^{-17}$
Rotação	$1 \times 10^{-12}$
Vibração	$1 \times 10^{-14}$

Tabela (2.1) – Tempos típicos de alguns processos. Tabela adaptada da referência [54].

Por se tratar de  $N$  elétrons, a função de onda eletrônica deverá considerar a indistinguibilidade entre estes, ou seja, deverá ser antissimétrica com relação à troca de coordenadas de espaço e de spin entre os elétrons:

$$\Phi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_i, \dots, \vec{x}_j, \dots, \vec{x}_N) = -\Phi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_j, \dots, \vec{x}_i, \dots, \vec{x}_N) \quad (2.2.4)$$

onde  $\vec{x}_i$  representa as coordenadas espaciais e de spin do  $i$ -ésimo elétron.

A função de onda eletrônica antissimetrizada do estado fundamental da molécula  $\Phi_0(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N)$  será construída com base em spin-orbitais para uma partícula  $\chi_i(\vec{x}_j)$ , cada spin-orbital “ $i$ ” comportando um elétron “ $j$ ”. Estes spin-orbitais por sua vez são construídos a partir do produto de orbitais espaciais de uma partícula (orbitais moleculares)  $\psi(\vec{r}_i)$  com as funções de spin  $\alpha(w)$  (*up*) e  $\beta(w)$  (*down*):

$$\chi(\vec{x}) = \begin{cases} \psi(\vec{r})\alpha(w) \\ ou \\ \psi(\vec{r})\beta(w) \end{cases} \quad (2.2.5)$$

No caso, estará se considerando que os spin-orbitais são todos ortonormais uns com relação os outros:

$$\int \chi_i^*(\vec{x}_1) \cdot \chi_j(\vec{x}_1) d\vec{x}_1 = [i|j] = \delta_{ij} \quad (2.2.6)$$

O produto antissimetrizado de todos os  $N$  spin-orbitais  $\chi(\vec{x}_i)$  pode ser obtido a partir de um determinante de Slater. Assim, a função de onda eletrônica

antissimetrizada do estado fundamental da molécula pode ser escrita da seguinte forma:

$$\langle \vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N | \Phi_0 \rangle = \Phi_0(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N) = (N!)^{-1/2} \begin{vmatrix} \chi_1(\vec{x}_1) & \chi_2(\vec{x}_1) & \dots & \chi_N(\vec{x}_1) \\ \chi_1(\vec{x}_2) & \chi_2(\vec{x}_2) & \dots & \chi_N(\vec{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(\vec{x}_N) & \chi_2(\vec{x}_N) & \dots & \chi_N(\vec{x}_N) \end{vmatrix} \quad (2.2.7)$$

onde o fator  $(N!)^{-1/2}$  é a constante de normalização considerando que todos os spin-orbitais são ortonormais uns em relação aos outros.

O valor esperado do Hamiltoniano eletrônico do sistema  $H_{el}$  no estado fundamental  $\Phi_0(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N)$  irá ser o seguinte:

$$E_0 = \langle \Phi_0 | H_{el} | \Phi_0 \rangle \quad (2.2.8)$$

O melhor conjunto de spin-orbitais que minimizam a energia eletrônica do estado fundamental do sistema podem ser obtidos a partir do método variacional [50]. Levando em conta o vínculo (2.2.6) de que os spin-orbitais permaneçam ortonormais, a minimização será feita no seguinte funcional:

$$L(\{\chi_i\}) = E_0(\{\chi_i\}) - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \varepsilon_{ij} ([i|j] - \delta_{ij}) \quad (2.2.9)$$

onde  $\varepsilon_{ij}$  são os multiplicadores de Lagrange. Neste caso, está se requerendo que o funcional  $L(\{\chi_i\})$  seja estacionário em relação às pequenas variações  $\delta\chi_i$  e  $\delta\chi_i^*$  nos spin-orbitais.

Feito este processo, obtêm-se um conjunto de  $N$  equações integro-diferenciais acopladas, denominadas de equações de Hartree-Fock<sup>9</sup>:

---

<sup>9</sup> Na realidade, a minimização do funcional  $L(\{\chi_i\})$  irá resultar no conjunto de equações  $f|\chi_a\rangle = \sum_b \varepsilon_{ba}|\chi_b\rangle$ . A forma canônica das equações de Hartree-Fock pode ser obtida requerendo que o conjunto de orbitais de spin  $\{\chi_i\}$  diagonalizem a matriz Hermetiana  $\varepsilon$  composta pelos multiplicadores de Lagrange  $\varepsilon_{ba}$ .

$$f|\chi_a\rangle = \varepsilon_a|\chi_a\rangle; \quad a = 1, \dots, N \quad (2.2.10)$$

onde  $\varepsilon_a$  é a energia do  $a$ -ésimo spin-orbital e  $f$  é o operador de Fock, definido da seguinte forma:

$$f(\vec{x}_1) = h(\vec{x}_1) + \sum_{b=1}^N [J_b(\vec{x}_1) - K_b(\vec{x}_1)] = h(\vec{x}_1) + v^{HF}(\vec{x}_1) \quad (2.2.11)$$

O termo  $h(\vec{x}_1)$  representa a energia cinética e a energia potencial de interação entre o elétron “1” e os núcleos atômicos, o termo  $J_b(\vec{x}_1)$  é o operador de Coulomb que representa a interação de Coulomb média do elétron “1” com um elétron no estado “ $b$ ”, e  $K_b(\vec{x}_1)$  é o operador de troca que representa a interação de troca do elétron “1” com um elétron no estado “ $b$ ”. Dessa forma, o termo  $v^{HF}(\vec{x}_1)$  irá representar a interação efetiva do elétron “1” com todos os outros  $(N - 1)$  elétrons, e o operador de Fock  $f(\vec{x}_1)$  irá representar todas as interações do elétron “1” com os outros elementos do sistema. Os operadores  $J_b(\vec{x}_1)$  e  $K_b(\vec{x}_1)$  irão agir da seguinte forma nos spin-orbitais:

$$J_b(\vec{x}_1)\chi_a(\vec{x}_1) = \left[ \int \chi_b(\vec{x}_2)r_{12}^{-1}\chi_b(\vec{x}_2)d\vec{x}_2 \right] \chi_a(\vec{x}_1) \quad (2.2.12a)$$

$$K_b(\vec{x}_1)\chi_a(\vec{x}_1) = \left[ \int \chi_b(\vec{x}_2)r_{12}^{-1}\chi_a(\vec{x}_2)d\vec{x}_2 \right] \chi_b(\vec{x}_1) \quad (2.2.12b)$$

Considerando sistemas de camada fechada, é possível passar de um formalismo associado aos spin-orbitais para um associado aos orbitais moleculares, com base nas equações (2.2.5) e (2.2.6), obtendo-se o seguinte conjunto de equações:

$$f|\psi_a\rangle = \varepsilon_a|\psi_a\rangle; \quad a = 1, \dots, N/2 \quad (2.2.13)$$

onde agora o operador de Fock  $f(\vec{r}_1)$  é definido da seguinte forma:

$$f(\vec{r}_1) = h(\vec{r}_1) + \sum_{b=1}^{N/2} [2J_b(\vec{r}_1) - K_b(\vec{r}_1)] = h(\vec{r}_1) + v^{HF}(\vec{r}_1) \quad (2.2.14)$$

Os operadores  $h$ ,  $J_b$  e  $K_b$  irão ter o mesmo significado que no caso dos spin-orbitais, sendo definidos da seguinte forma:

$$h(\vec{r}_1) = -\frac{\nabla_1^2}{2} - \sum_A \frac{Z_A}{r_{1A}} \quad (2.2.15a)$$

$$J_b(\vec{r}_1)\psi_a(\vec{r}_1) = \left[ \int \psi_b^*(\vec{r}_2) r_{12}^{-1} \psi_b(\vec{r}_2) d\vec{r}_2 \right] \psi_a(\vec{r}_1) \quad (2.2.15b)$$

$$K_b(\vec{r}_1)\psi_a(\vec{r}_1) = \left[ \int \psi_b^*(\vec{r}_2) r_{12}^{-1} \psi_a(\vec{r}_2) d\vec{r}_2 \right] \psi_b(\vec{r}_1) \quad (2.2.15c)$$

Como os operadores de Coulomb e de troca dependem dos orbitais moleculares que se querem determinar, as equações de Hartree-Fock são acopladas e não-lineares, de forma que precisam ser resolvidas de forma iterativa, por meio de um método de campo autoconsistente (SCF<sup>10</sup>).

Como os orbitais moleculares são desconhecidos, torna-se interessante expandir linearmente estes orbitais moleculares com relação a uma base  $\{|\phi_\mu\rangle, \mu = 1, \dots, K\}$ , composta de funções conhecidas, para realizar o processo iterativo:

$$|\psi_a\rangle = \sum_{\mu=1}^K C_{\mu a} |\phi_\mu\rangle \quad (2.2.16)$$

A base utilizada não precisa ser necessariamente ortonormalizada, podendo-se definir da seguinte forma os elementos da matriz sobreposição entre as funções da base usada:

$$S_{\mu\nu} = \int \phi_\mu^*(\vec{r}_1) \phi_\nu(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 \quad (2.2.17)$$

Usando a expansão (2.2.16) nas equações de Hartree-Fock (2.2.13), tem-se que:

$$f \sum_{v=1}^K C_{va} |\phi_v\rangle = \varepsilon_a \sum_{v=1}^K C_{va} |\phi_v\rangle \quad (2.2.18)$$

Projetando as equações (2.2.18) em  $\langle\phi_\mu|$ , obtêm-se as equações de Hartree-Fock-Roothaan:

<sup>10</sup> Do inglês *Self-Consistent-Field*.



$$\sum_{v=1}^K C_{va} \langle \phi_\mu | f | \phi_v \rangle = \varepsilon_a \sum_{v=1}^K C_{va} \langle \phi_\mu | \phi_v \rangle \quad (2.2.19a)$$

$$\sum_{v=1}^K C_{va} F_{\mu v} = \varepsilon_a \sum_{v=1}^K C_{va} S_{\mu v} \quad a = 1, \dots, K \quad (2.2.19b)$$

Os termos  $F_{\mu v}$  são os elementos da matriz de Fock, que mantém o mesmo significado que do operador de Fock de representar todas as interações do elétron “1” com os outros elementos do sistema, podendo ser escrito da seguinte forma:

$$F_{\mu v} = H_{\mu v}^{nuc l} + G_{\mu v} \quad (2.2.20)$$

O termo  $H_{\mu v}^{nuc l}$  contém os termos das interações de um elétron (energia cinética e interação elétron-núcleo) enquanto que o termo  $G_{\mu v}$  envolve os termos de dois elétrons (interação de troca e interação elétron-elétron), sendo definidos da seguinte forma:

$$H_{\mu v}^{nuc l} = \int \phi_\mu^*(\vec{r}_1) \left[ -\frac{\nabla_1^2}{2} - \sum_A \frac{Z_A}{r_{1A}} \right] \phi_v(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 \quad (2.2.21a)$$

$$G_{\mu v} = \sum_{\lambda=1}^K \sum_{\sigma=1}^K P_{\lambda \sigma} \left[ (\mu v | \sigma \lambda) - \frac{1}{2} (\mu \lambda | \sigma v) \right] \quad (2.2.21b)$$

em que  $P_{\lambda \sigma}$  é a matriz densidade, definida da seguinte forma:

$$P_{\lambda \sigma} = 2 \sum_a^{N/2} C_{\lambda a} C_{\sigma a}^* \quad (2.2.22)$$

e a notação  $(\mu v | \sigma \lambda)$  representa as integrais de dois elétrons, dadas por:

$$(\mu v | \sigma \lambda) = \int \int \phi_\mu^*(\vec{r}_1) \phi_v(\vec{r}_1) r_{12}^{-1} \phi_\sigma^*(\vec{r}_2) \phi_\lambda(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (2.2.23)$$

Sabendo as informações específicas de cada sistema molecular a ser estudado e especificando uma base com a qual irá se trabalhar, é possível resolver as equações de Hartree-Fock-Roothaan. As informações relevantes do sistema seriam os átomos que compõem as moléculas, as posições dos núcleos atômicos da molécula e a quantidade de elétrons existentes na molécula. A base usada para expandir os orbitais moleculares será composta de funções gaussianas centralizadas nas posições em que os núcleos se encontram. A forma destas funções é a seguinte:

$$\lambda_{lmn}^{\alpha \vec{r}_0} = N_{\alpha} (x - x_0)^l (y - y_0)^m (z - z_0)^n e^{-\alpha |\vec{r} - \vec{r}_0|^2} \quad (2.2.24)$$

Onde  $\vec{r}$  é alguma posição no espaço  $\vec{r}_0 = (x_0, y_0, z_0)$  é a posição na qual a função gaussiana está centrada e  $(l, m, n)$  são os expoentes inteiros positivos da parte cartesiana. Caso  $l + m + n = 0$ , tem-se uma função do tipo  $s$ , caso  $l + m + n = 1$  tem-se uma função tipo  $p$ , e assim por diante.

Com estas informações definidas, é possível arbitrar um conjunto inicial de coeficientes  $C_{\mu a}^{(1)}$  e construir uma matriz de Fock  $F_{\mu\nu}^{(1)}$  a partir destes coeficientes arbitrados, usando a equação (2.2.20). A solução fornecida pelas equações de Hartree-Fock-Roothaan (2.2.19) a partir da matriz de Fock  $F_{\mu\nu}^{(1)}$  fornece um novo conjunto de coeficiente  $C_{\mu a}^{(2)}$  que podem novamente ser usados para construir uma nova matriz de Fock  $F_{\mu\nu}^{(2)}$ . Este processo iterativo irá acontecer até que a autoconsistência na matriz densidade do sistema seja alcançada, ou seja, até que a matriz densidade do estado fundamental do sistema convergir. A energia eletrônica do sistema no estado fundamental pode ser calculada da seguinte forma:

$$E_0 = \frac{1}{2} \sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\nu\mu} (H_{\mu\nu}^{nuc} + F_{\mu\nu}) \quad (2.2.25)$$

Enquanto que a energia total do sistema será dada por:

$$E_{Tot} = E_0 + V_{Nuc} = \frac{1}{2} \sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\nu\mu} (H_{\mu\nu}^{nuc} + F_{\mu\nu}) + \sum_A \sum_{B>A} \frac{Z_A \cdot Z_B}{r_{AB}} \quad (2.2.26)$$

Os cálculos associados às geometrias e estruturas eletrônicas das moléculas de interesse nesta pesquisa foram realizados com o uso do programa GAMESS [51].

## 2.3 Espalhamento por um Potencial

Com a descrição do alvo feita, é possível seguir adiante na descrição do espalhamento de um elétron por uma molécula. Para tanto, é interessante recuperar certos conceitos importantes relativos ao espalhamento para o caso de uma partícula espalhada por um potencial [52].

O Hamiltoniano relativo ao espalhamento de uma partícula não-relativística de massa  $m$  por um potencial  $V(\vec{r})$ , é o seguinte:

$$H = T + V \quad (2.3.1)$$

onde  $T$  é o operador de energia cinética da partícula,  $V$  é o potencial ao qual a partícula está sujeita, e  $\vec{r}$  é uma posição qualquer no espaço. A equação de Schroedinger independente do tempo associada ao Hamiltoniano acima será, em unidades atômicas:

$$H\psi(\vec{r}) = \left( -\frac{\nabla^2}{2} + V(\vec{r}) \right) \psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \quad (2.3.2)$$

Reformulando a expressão (2.3.2) de uma forma mais conveniente para o propósito desta seção, se obtém:

$$\left( \frac{\nabla^2}{2} + E - V(\vec{r}) \right) \psi(\vec{r}) = 0 \rightarrow \left( \frac{\nabla^2}{2} + \frac{k^2}{2} \right) \psi(\vec{r}) = V(\vec{r})\psi(\vec{r}) \quad (2.3.3)$$

Onde  $E = \frac{k^2}{2}$  é a energia total da colisão, e  $k$  é o módulo do momento linear da partícula incidente. Vale ressaltar que a estrutura da equação anterior é a de uma equação de Helmholtz inhomogênea, cuja solução geral pode ser expressa como a soma da solução homogênea, associada ao elétron livre, e da solução inhomogênea, associada a uma função de Green<sup>11</sup> [52]:

$$\psi(r) = \frac{e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}}{(2\pi)^{3/2}} + \int G_0(\vec{r}, \vec{r}', k) V(\vec{r}') \psi(\vec{r}') d\vec{r}' \quad (2.3.4a)$$

$$\left( \frac{\nabla^2}{2} + \frac{k^2}{2} \right) G_0(\vec{r}, \vec{r}', k) = \delta(\vec{r} - \vec{r}') \quad (2.3.4b)$$

$$G_0(\vec{r}, \vec{r}', k) = \int \frac{e^{i\vec{k}' \cdot (\vec{r} - \vec{r}')}}{(2\pi)^3 \left( \frac{k^2}{2} - \frac{k'^2}{2} \right)} d\vec{k}' \quad (2.3.4c)$$

---

<sup>11</sup>A função de Green (2.3.4c) pode ser obtida por meio de manipulação das equações (2.3.3) e (2.3.4a) com o uso da representação integral do delta de Dirac.

A equação (2.3.4a) é conhecida como equação de Lippmann-Schwinger do espalhamento por um potencial e  $G_0(\vec{r}, \vec{r}', k)$  é a função de Green associada ao problema. A equação de Lippmann-Schwinger é basicamente a equação de Schroedinger na forma integral, onde é possível inserir por meio da função de Green  $G_0(\vec{r}, \vec{r}', k)$  as condições assintóticas do problema na solução  $\psi(\vec{r})$ . A condição assintótica requerida para o problema será expressa da seguinte forma:

$$\psi(\vec{r}) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \left( e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}} + f(k, \theta, \phi) \frac{e^{ikr}}{r} \right) \quad (2.3.5)$$

Onde  $f(k, \theta, \phi)$  é conhecida como amplitude de espalhamento,  $\vec{k}_i$  o momento inicial do elétron incidente,  $\theta$  e  $\phi$  são ângulos definidos como indicado na Figura (2.1). Vale ressaltar a importância do potencial  $V(\vec{r})$  tender a zero mais rápido que  $r^{-1}$  com  $r \rightarrow \infty$  para que se possa utilizar a condição assintótica (2.3.5).

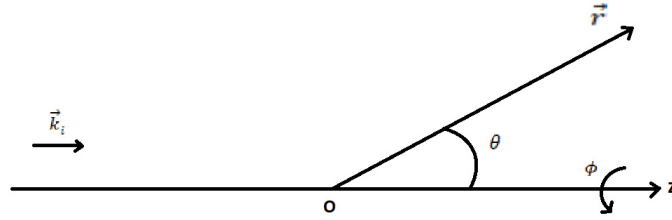


Figura (2.1) – Representação esquemática indicando as variáveis  $\vec{r}$ ,  $\vec{k}_i$ ,  $\theta$  e  $\phi$ .

O significado da condição assintótica (2.3.5), mostrada de forma pictórica na Figura (2.2), é o de uma onda plana incidente com momento  $\vec{k}_i$  e uma onda esférica, modulada pela amplitude de espalhamento, saindo da região do potencial.

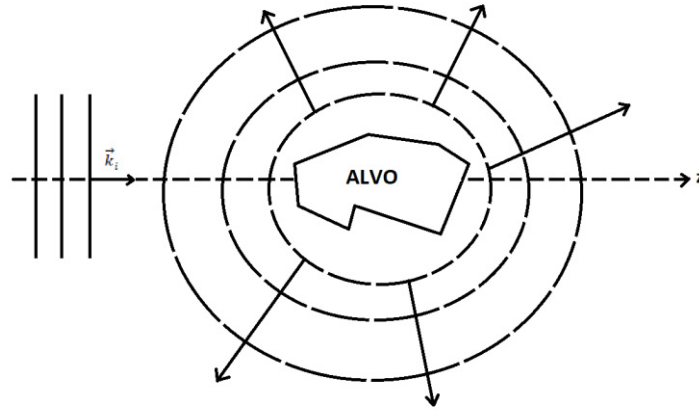


Figura (2.2) – Representação pictórica da condição de contorno (2.3.5), indicando a onda plana incidente com momento  $\vec{k}_i$  e as ondas esféricas emergentes do alvo.

Desta forma, a amplitude de espalhamento carrega informações fundamentais relativas à interação da partícula incidente com o potencial em questão, podendo ser relacionada da seguinte forma com a seção de choque diferencial e integral de espalhamento:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(k, \theta, \phi) = |f(k, \theta, \phi)|^2 \rightarrow \sigma(k) = \int \frac{d\sigma}{d\Omega}(k, \theta, \phi) d\Omega \quad (2.3.6)$$

A função de Green adequada à condição de contorno (2.3.5) pode ser obtida a partir de uma análise complexa da integral na função de Green, envolvendo integrais de contorno relativas ao plano complexo  $\vec{k}'$  e o teorema de Cauchy:

$$G_0^\pm(\vec{r}, \vec{r}', k) = -\frac{e^{\pm ik|\vec{r}-\vec{r}'|}}{2\pi|\vec{r}-\vec{r}'|} \rightarrow G_0^-(\vec{r}, \vec{r}', k) = [G_0^+(\vec{r}, \vec{r}', k)]^* \quad (2.3.7)$$

No caso,  $G_0^+$  corresponde à condição assintótica requerida de uma onda esférica saindo da região do potencial, enquanto que  $G_0^-$  corresponde à condição assintótica de uma onda esférica entrando na região do potencial. Por mais que não represente uma situação física real,  $G_0^-$  terá sua utilidade na determinação da amplitude de espalhamento.

A forma pela qual irá se obter uma expressão para a amplitude de espalhamento será por considerar a equação (2.3.4a) de  $\psi(\vec{r})$  no limite  $r \rightarrow \infty$  e comparar este limite com a condição assintótica. Dessa forma, se torna necessário identificar a forma da função de Green  $G_0^+$  neste limite, em que  $|\vec{r}| \gg |\vec{r}'|$ :

$$\lim_{r \rightarrow \infty} G_0^+(\vec{r}, \vec{r}', k) = - \lim_{r \rightarrow \infty} \frac{e^{ik|\vec{r}-\vec{r}'|}}{2\pi|\vec{r}-\vec{r}'|} = - \frac{e^{ikr} e^{-ik\hat{r} \cdot \vec{r}'}}{2\pi r} \left( 1 + \frac{\hat{r} \cdot \vec{r}'}{r} + \dots \right) \quad (2.3.8)$$

Assim, a função de onda de espalhamento (2.3.4a) no limite  $r \rightarrow \infty$  ficará sendo:

$$\psi_{\vec{k}_i}^+(\vec{r}) = \frac{e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}}{(2\pi)^{3/2}} - \int \frac{e^{ikr} e^{-ik\hat{r} \cdot \vec{r}'}}{2\pi r} V(\vec{r}') \psi_{\vec{k}_i}^+(\vec{r}') d\vec{r}' \quad (2.3.9a)$$

$$\psi_{\vec{k}_i}^+(\vec{r}) = \frac{e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}}{(2\pi)^{3/2}} - \frac{e^{ikr}}{r} \left[ \int \frac{e^{-ik\hat{r} \cdot \vec{r}'}}{2\pi} V(\vec{r}') \psi_{\vec{k}_i}^+(\vec{r}') d\vec{r}' \right] \quad (2.3.9b)$$

Comparando a equação para a função de onda no limite  $r \rightarrow \infty$  (2.3.9b) com a condição assintótica (2.3.5), pode-se obter uma expressão para a amplitude de espalhamento, onde  $\vec{k}_f = k \cdot \hat{r}$ :

$$f(k, \theta, \phi) = - \frac{(2\pi)^{3/2}}{2\pi} \int e^{-i\vec{k}_f \cdot \vec{r}'} V(\vec{r}') \psi_{\vec{k}_i}^+(\vec{r}') d\vec{r}' \quad (2.3.10)$$

Neste momento se torna conveniente mudar para a notação de bra-ket de Dirac, de forma que a equação de Lippmann-Schwinger se torna:

$$|\psi_{\vec{k}_{i,f}}^\pm\rangle = |S_{\vec{k}_{i,f}}^\pm\rangle + G_0^\pm V |\psi_{\vec{k}_{i,f}}^\pm\rangle \quad (2.3.11a)$$

$$\langle \vec{r} | \psi_{\vec{k}_{i,f}}^\pm \rangle = \psi_{\vec{k}_{i,f}}^\pm(\vec{r}) \quad (2.3.11b)$$

$$\langle \vec{r} | S_{\vec{k}_{i,f}}^\pm \rangle = S_{\vec{k}_{i,f}}^\pm(\vec{r}) = \frac{e^{i\vec{k}_{i,f} \cdot \vec{r}}}{(2\pi)^{3/2}} \quad (2.3.11c)$$

$$\langle r | V | \vec{r}' \rangle = V(\vec{r}) \delta(\vec{r} - \vec{r}') \quad (2.3.11d)$$

$$\langle \vec{r} | G_0^\pm | \vec{r}' \rangle = G_0^\pm(\vec{r}, \vec{r}', k) \rightarrow G_0^- = (G_0^+)^\dagger \quad (2.3.11e)$$

Vendo a forma como o operador de Green  $G_0^\pm$  atua na função de onda de espalhamento, este pode ser entendido como uma operação inversa à do operador  $(E - H_0)$ , com  $H_0 = -\frac{\nabla^2}{2}$ , resultando que:

$$G_0^\pm = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{1}{(E - H_0) \pm i\epsilon} \quad (2.3.12)$$

Onde  $\epsilon$  é uma constante positiva usada para contornar a singularidade existente, de forma a se obter as condições assintóticas correspondentes a cada função de Green.

Nesta notação, a amplitude de espalhamento (2.3.10) assume a seguinte forma:

$$f(k, \theta, \phi) = -4\pi^2 \langle S_{\vec{k}_f}^- | V | \psi_{\vec{k}_i}^+ \rangle \quad (2.3.13)$$

Outra expressão para a amplitude de espalhamento pode ser obtida a partir de certa manipulação matemática envolvendo a equação de Lippmann-Schwinger (2.3.11a) para  $\psi_{\vec{k}_f}^-(\vec{r})$ , relativa à situação de uma onda plana incidente  $k_f$  e uma onda esférica entrando na região do potencial:

$$f(k, \theta, \phi) = -4\pi^2 \langle \psi_{\vec{k}_f}^- | V | S_{\vec{k}_i} \rangle \quad (2.3.14)$$

Multiplicando a equação de Lippmann-Schwinger (2.3.11a) para  $|\psi_{\vec{k}_i}^+\rangle$  pelo potencial  $V$  e substituindo o termo  $V | S_{\vec{k}_i} \rangle$  na equação (2.3.14), obtém-se que:

$$f(k, \theta, \phi) = -4\pi^2 \langle \psi_{\vec{k}_f}^- | V - V G_0^+ V | \psi_{\vec{k}_i}^+ \rangle = -4\pi^2 \langle \psi_{\vec{k}_f}^- | A^{(+)} | \psi_{\vec{k}_i}^+ \rangle \quad (2.3.15)$$

Onde  $A^{(+)} = V - V G_0^+ V$  e  $A^{(-)} = [A^{(+)}]^\dagger$ .

Por mais que se tenha identificado diferentes formas analíticas para a amplitude de espalhamento, da equação (2.3.13) até (2.3.15), ainda não se sabe a forma das funções de onda  $|\psi_{\vec{k}_i}^\pm\rangle$ , não sendo possível obter resultados para a amplitude de espalhamento diretamente de uma destas expressões.

Entretanto, a partir destas amplitudes de espalhamento se torna possível construir o Princípio Variacional de Schwinger (PVS), a partir do qual são obtidos os resultados para a amplitude de espalhamento.

### 2.3.1 Princípio Variacional de Schwinger

A partir das três formas adquiridas para a amplitude de espalhamento, de (2.3.13) até (2.3.15), se torna possível construir a forma bilinear do princípio variacional de Schwinger:

$$[f] = -4\pi^2 \left\{ \langle S_{\vec{k}_f}^- | V | \psi_{\vec{k}_i}^+ \rangle + \langle \psi_{\vec{k}_f}^- | V | S_{\vec{k}_i} \rangle - \langle \psi_{\vec{k}_f}^- | A^{(+)} | \psi_{\vec{k}_i}^+ \rangle \right\} \quad (2.3.16)$$

Caso as funções  $|\psi_{\vec{k}_i}^+\rangle$  e  $|\psi_{\vec{k}_f}^-\rangle$  sejam as exatas, retorna-se à uma das formas exatas da amplitude de espalhamento, como é desejável de um princípio variacional. Vale ressaltar que, diferente do princípio variacional usado na Seção (2.1) relativo ao método Hartree-Fock, este não é um princípio mínimo.

Para verificar a consistência do PVS com o restante da teoria desenvolvida até aqui, irá se fazer a minimização do funcional (2.3.16) com relação à pequenas variações de primeira ordem ao redor do ket  $|\psi_{\vec{k}_i}^+\rangle$  e do bra  $\langle \psi_{\vec{k}_f}^- |$  exatos:

$$\delta[f] = -4\pi^2 \left\{ \langle S_{\vec{k}_f}^- | V | \delta\psi_{\vec{k}_i}^+ \rangle + \langle \delta\psi_{\vec{k}_f}^- | V | S_{\vec{k}_i} \rangle - \langle \delta\psi_{\vec{k}_f}^- | A^{(+)} | \psi_{\vec{k}_i}^+ \rangle - \langle \psi_{\vec{k}_f}^- | A^{(+)} | \delta\psi_{\vec{k}_i}^+ \rangle \right\} = 0 \quad (2.3.17)$$

Para as pequenas variações  $\langle \delta\psi_{\vec{k}_f}^- |$  tem-se que:

$$A^{(+)} |\psi_{\vec{k}_i}^+\rangle = (V - V G_0^+ V) |\psi_{\vec{k}_i}^+\rangle = V |S_{\vec{k}_i}\rangle \rightarrow (1 - G_0^+ V) |\psi_{\vec{k}_i}^+\rangle = |S_{\vec{k}_i}\rangle \quad (2.3.18a)$$

$$|\psi_{\vec{k}_i}^+\rangle = |S_{\vec{k}_i}\rangle + G_0^+ V |\psi_{\vec{k}_i}^+\rangle \quad (2.3.18b)$$

Para as pequenas variações  $|\delta\psi_{\vec{k}_i}^+\rangle$  tem-se que:

$$\langle \psi_{\vec{k}_f}^- | A^{(+)} = \langle S_{\vec{k}_f}^- | V \rightarrow [A^{(+)}]^\dagger |\psi_{\vec{k}_f}^-\rangle = A^{(-)} |\psi_{\vec{k}_f}^-\rangle = |S_{\vec{k}_f}^-\rangle \quad (2.3.19a)$$

$$(1 - G_0^- V) |\psi_{\vec{k}_f}^-\rangle = |S_{\vec{k}_f}^-\rangle \quad (2.3.19b)$$

$$|\psi_{\vec{k}_f}^-\rangle = |S_{\vec{k}_f}^-\rangle + G_0^- V |\psi_{\vec{k}_f}^-\rangle \quad (2.3.19c)$$

Ou seja, a minimização do funcional  $[f]$  é equivalente a procurar pela solução exata da equação de Lippmann-Schwinger (2.3.11a), nas duas condições assintóticas associadas à  $G_0^+$  e  $G_0^-$ , garantindo a consistência do procedimento com o que foi desenvolvido anteriormente. Vale ressaltar a importância da igualdade  $A^{(-)} = [A^{(+)}]^\dagger$  para o sucesso de todo o procedimento, garantindo que está se resolvendo as equações de Lippmann-Schwinger (2.3.11a).

Para que o procedimento seja operacionalmente viável, torna-se interessante expandir o ket  $|\psi_{\vec{k}_i}^+\rangle$  e o bra  $\langle \psi_{\vec{k}_f}^- |$  em um conjunto base conhecido  $\{|\chi_i\rangle\}$ :



$$|\psi_{\vec{k}_i}^+\rangle = \sum_i a_i^{(+)}(\vec{k}_i) |\chi_i\rangle \quad (2.3.20a)$$

$$\langle\psi_{\vec{k}_f}^-| = \sum_j a_j^{(-)*}(\vec{k}_f) \langle\chi_j| \quad (2.3.20b)$$

Dessa forma, as expansões (2.3.20) são inseridas no funcional (2.3.16), e a variação requerida para o procedimento será feita nos coeficientes das duas expansões, como forma de determinar quais são os melhores coeficientes. Destas variações surgem as seguintes equações relacionadas aos coeficientes nas expansões (2.3.20):

$$\begin{cases} \langle\chi_j|V|S_{k_i}\rangle = \sum_i a_i^{(+)} d_{ji} \\ \langle S_{k_f}|V|\chi_i\rangle = \sum_j a_j^{(-)*} d_{ji} \end{cases} \quad (2.3.21)$$

onde o termo  $d_{ji}$  é definido da seguinte forma:

$$d_{ji} = \langle\chi_j|A^{(+)}|\chi_i\rangle \quad (2.3.22)$$

sendo possível mostrar que este termo tem a seguinte propriedade:

$$\sum_m d_{lm} \cdot (d^{-1})_{mn} = \sum_m \langle\chi_l|A^{(+)}|\chi_m\rangle \cdot \langle\chi_m|[A^{(+)}]^{-1}|\chi_n\rangle = \delta_{ln} \quad (2.3.23)$$

Fazendo uso da propriedade (2.3.23) na equação (2.3.21), é possível obter uma expressão para ambos os coeficientes das expansões (2.3.20):

$$\begin{cases} a_i^{(+)} = \sum_j \langle\chi_j|V|S_{k_i}\rangle (d^{-1})_{ij} \\ a_j^{(-)*} = \sum_i \langle S_{k_f}|V|\chi_i\rangle (d^{-1})_{ij} \end{cases} \quad (2.3.24)$$

Substituindo os coeficientes (2.3.24) nas expansões (2.3.20) feitas para o ket  $|\psi_{\vec{k}_i}^+\rangle$  e o bra  $\langle\psi_{\vec{k}_f}^-|$ , e substituindo estas expansões na expressão para a amplitude de espalhamento (2.3.16), obtem-se:

$$f = -4\pi^2 \sum_i \sum_j \langle S_{k_f}|V|\chi_i\rangle (d^{-1})_{ij} \langle\chi_j|V|S_{k_i}\rangle \quad (2.3.25)$$

Uma das vantagens da amplitude de espalhamento (2.3.16) é o fato de que as funções  $|\chi_i\rangle$  sempre aparecem multiplicadas pelo potencial  $V$ , de forma que estas

funções só precisam ser descritas corretamente na região onde o potencial é apreciável, ou seja, se torna possível o uso de funções quadrado-integráveis ( $L^2$ ) nas expansões (2.3.20).

## 2.3.2 Ressonâncias

Dentre os diversos processos que podem ocorrer durante o espalhamento, tem-se a formação de uma ressonância entre a partícula incidente e o potencial de interesse. A ressonância pode ser descrita de forma geral como a formação de um estado ligado temporário entre a partícula incidente e o potencial em questão. No caso do espalhamento de elétrons por moléculas, a ressonância representa a formação de um estado iônico negativo temporário entre o elétron incidente e a molécula alvo.

O mecanismo pelo qual uma ressonância é formada pode ser entendido de forma pictórica na Figura (2.3), para caso do espalhamento por um potencial de poço quadrado atrativo. O potencial efetivo sentido pela partícula incidente é o do poço quadrado atrativo mais a barreira de momento angular, de caráter repulsivo.

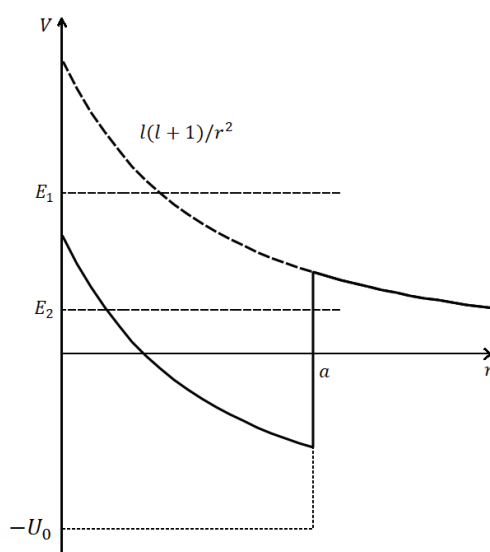


Figura (2.3) – Representação de como uma ressonância é formada em um processo de espalhamento por um potencial de poço quadrado atrativo. Mais informações no texto.

No caso da energia da partícula ultrapassar a energia da barreira existente no potencial, como é o caso da energia  $E_1$ , a partícula irá simplesmente passar pela barreira do potencial e retornar para o contínuo. Caso a energia da partícula esteja abaixo da energia da barreira, como é o caso da energia  $E_2$ , a partícula pode tanto interagir com a barreira e simplesmente retornar para o contínuo como pode tunelar pela barreira e chegar ao poço existente do outro lado, ficando aprisionado nele por algum período de tempo, e assim formando uma ressonância.

As ressonâncias irão se manifestar por meio de um aumento súbito da seção de choque integral, caracterizado pela formação de uma estrutura semelhante a uma Lorentziana. Esta estrutura é centrada na energia de formação da ressonância e tem uma largura que está associada ao tempo de vida da ressonância pelo princípio da incerteza de Heisenberg  $\Delta E \Delta t \cong \hbar$  [52]. Vale mencionar que o tempo de vida típico de uma ressonância é da ordem de  $10^{-10}$  a  $10^{-15} s$  [53], geralmente sendo maior que o tempo típico de colisão de um elétron por uma molécula (da ordem de  $10^{-16} s$  para energia de colisão de 1 eV [54,55]).

As ressonâncias existentes no espalhamento de elétrons por moléculas podem ser divididas em ressonâncias de forma, ressonâncias de caroço excitado e ressonâncias de Feshbach [53]. As ressonâncias de forma são aquelas nas quais o elétron incidente forma uma ressonância com o estado fundamental da molécula alvo, ou seja, o elétron é aprisionado à molécula em virtude da forma do potencial da molécula.

No caso dos outros tipos de ressonância a captura do elétron incidente é acompanhada da excitação da molécula alvo, sendo também chamadas de ressonâncias de um buraco e duas partículas. Nestes tipos de ressonâncias o elétron incidente forma uma ressonância com um estado excitado da molécula alvo, chamado de estado pai. Caso a ressonância tenha energia maior que a do estado pai, tem-se uma ressonância de caroço excitado. No caso contrário, da ressonância ter uma energia menor que a do estado pai, tem-se uma ressonância de Feshbach.

Neste trabalho as ressonâncias de forma associadas às moléculas de ácido acrílico e suas equivalentes metiladas são um dos pontos de interesse. Infelizmente,

no caso destas moléculas, não há informações teóricas ou experimentais sobre o espalhamento de elétrons por estas moléculas. Dessa forma, fez-se uso da relação empírica (2.3.26) entre as energias dos orbitais virtuais das moléculas de interesse e as energias de formação das ressonâncias<sup>12</sup> [56]:

$$VAE = a.VOE + b \quad (2.3.26)$$

onde  $VAE^{13}$  é a energia de formação da ressonância,  $VOE^{14}$  é a energia dos orbitais virtuais das moléculas de interesse, e  $a$  e  $b$  são coeficientes para ajustar a relação entre as duas energias. A partir de relações do tipo (2.3.26), chamadas de leis de escala, se torna possível obter uma estimativa para a posição das ressonâncias na seção de choque integral.

Além do uso de uma lei de escala, também foi feita a diagonalização do hamiltoniano do espalhamento para se identificar seus autovalores e os autovetores, que estão associados às energias nas quais há formação de ressonância entre a molécula alvo e o elétron incidente. Neste caso, as posições obtidas para as ressonâncias irão depender do tipo de cálculo de espalhamento realizado, sendo usado para associar estruturas existentes nas seções de choque com ressonâncias, mas não para identificar ressonâncias de antemão.

## 2.4 O Método Multicanal de Schwinger

Agora irá se considerar explicitamente o problema do espalhamento de um elétron por uma molécula [57,58]. Neste caso tem-se o seguinte Hamiltoniano para o sistema:

---

<sup>12</sup> A relação (2.3.26) entre as ressonâncias de forma e os orbitais virtuais gerados no método Hartree-Fock tem como base o teorema de Koopman [50].

<sup>13</sup> Do inglês *Virtual Attachment Energy*.

<sup>14</sup> Do inglês *Virtual Orbital Energy*.

$$H = H_N + T_{N+1} + V = H_0 + V \quad (2.4.1)$$

onde  $H_N$  representa o Hamiltoniano da molécula alvo,  $T_{N+1}$  o operador de energia cinética do elétron incidente,  $V$  o potencial de interação entre o elétron incidente e a molécula alvo, e  $H_0 = H_N + T_{N+1}$  o Hamiltoniano do problema sem interação entre o elétron incidente e a molécula alvo.

Dessa forma, está se procurando a solução da seguinte equação de Schroedinger independente do tempo:

$$H|\psi\rangle = E|\psi\rangle \quad (2.4.2)$$

que reformulada de forma mais conveniente fica:

$$H|\psi\rangle = (H_0 + V)|\psi\rangle = E|\psi\rangle \rightarrow (H_0 - E)|\psi\rangle = \hat{H}_0|\psi\rangle = V|\psi\rangle \quad (2.4.3)$$

onde  $E$  é a energia total da colisão e  $\hat{H}_0 = (H_0 - E)$ .

Assim como no caso do espalhamento por um potencial, a equação (2.4.3) tem a forma de uma equação de Helmholtz inhomogênea, de forma que a solução também pode ser escrita como uma parte homogênea mais uma parte inhomogênea.

A equação correspondente à parte homogênea da solução é a seguinte:

$$\hat{H}_0 |S_{\vec{k}_i}\rangle = 0 \rightarrow H_0 |S_{\vec{k}_i}\rangle = E |S_{\vec{k}_i}\rangle = \left(E_i + \frac{k_i^2}{2}\right) |S_{\vec{k}_i}\rangle \quad (2.4.4)$$

onde  $E_n$  é a energia da molécula,  $\vec{k}_n$  o momento linear do elétron incidente e  $|S_{\vec{k}_i}\rangle$  a autofunção da equação (2.4.4). Como nesta equação não há interação entre o elétron incidente e a molécula alvo, as soluções  $|S_n\rangle$  podem ser expressas como sendo o produto das soluções separadas da molécula alvo e do elétron livre:

$$|S_i\rangle = |\Phi_i\rangle \otimes |e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}_{N+1}}\rangle \quad (2.4.5)$$

A parte inhomogênea da solução estará associada a uma função de Green, escrita na base de autoestados  $|\Phi_n \vec{k}\rangle$  do operador  $H_0$ , de forma que a solução total pode ser escrita na forma da equação de Lippmann-Schwinger:

$$|\psi_{\vec{k}_i}\rangle = |S_{\vec{k}_i}\rangle + G_0 V |\psi_{\vec{k}_i}\rangle \quad (2.4.6a)$$

$$G_0 = \sum_n \int \frac{|\Phi_n \vec{k}\rangle \langle \Phi_n \vec{k}|}{\frac{k_n^2}{2} - \frac{k^2}{2}} d\vec{k} \quad (2.4.6b)$$

onde  $\sum_n$  indica a soma sobre os estados discretos da molécula alvo e a integração sobre os estados do contínuo da molécula alvo. Da mesma forma que no caso do espalhamento por um potencial, há duas soluções associadas a duas condições assintóticas distintas,  $G_0^{(+)}$  associada à situação assintótica de uma onda esférica emergente e  $G_0^{(-)}$  associada à situação assintótica de uma onda esférica incidente. Por mais que não represente uma situação física real,  $G_0^{(-)}$  terá sua utilidade na determinação da amplitude de espalhamento, assim como foi no caso do espalhamento por um potencial.

A condição assintótica adotada para o problema de espalhamento de elétrons de baixa energia por uma molécula será a seguinte (considerando um potencial de curto alcance):

$$\begin{aligned} \psi_{\vec{k}_i}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N+1}) &\xrightarrow{r_{N+1} \rightarrow \infty} \left[ \Phi_i(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \otimes e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}_{N+1}} \right] \\ &+ \sum_f^{abertos} f(\vec{k}_i, \vec{k}_f) \cdot \left[ \Phi_f(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \otimes \frac{e^{i\vec{k}_f \cdot \vec{r}_{N+1}}}{r_{N+1}} \right] \end{aligned} \quad (2.4.7)$$

onde os subscritos  $i$  e  $f$  correspondem respectivamente à situação antes do espalhamento se iniciar e a situação depois do espalhamento terminar, e a soma é feita sobre os canais energeticamente acessíveis no processo de espalhamento, ou seja, os estados que respeitam a conservação de energia:

$$E = E_i + \frac{k_i^2}{2} = E_f + \frac{k_f^2}{2} \quad (2.4.8)$$

Vale ressaltar que a condição assintótica (2.4.7) desconsidera a possibilidade de ionização da molécula alvo pelo elétron incidente, o que parece ser razoável para o caso do espalhamento de elétrons de baixa energia.

Também é possível obter a amplitude de espalhamento neste caso, de forma análoga à feita no espalhamento por um potencial<sup>15</sup>, considerando o PVS (2.3.16):

$$f = -\frac{1}{2\pi} \sum_i \sum_j \langle S_{\vec{k}_f} | V | \chi_i \rangle (d^{-1})_{ij} \langle \chi_j | V | S_{\vec{k}_i} \rangle \quad (2.4.9)$$

Onde  $d_{ji} = \langle \chi_j | A^{(+)} | \chi_i \rangle$  e  $A^{(+)} = V - V G_0^{(+)} V$ . Uma diferença importante daquilo que foi feito no caso do espalhamento por um potencial é o fato de que os  $|\chi_i\rangle$  usados nas expansões (2.3.20) agora devem ser produtos antissimetrizados de  $(N + 1)$  elétrons:

$$|\chi_i\rangle = \mathcal{A}_{N+1}[|\Phi\rangle \otimes |k_i\rangle] \quad (2.4.10)$$

Onde  $|\Phi\rangle$  é um estado da molécula alvo,  $|k_i\rangle$  representa o estado do elétron do contínuo e  $\mathcal{A}_{N+1}$  é o operador de antissimetização entre os  $N$  elétrons da molécula alvo e o elétron incidente.

Como já comentado, é possível inserir as condições de contorno do problema do espalhamento na função de Green. No entanto, a função de Green (2.4.6b) envolve os estados de contínuo do alvo, acarretando em três complicações. A primeira destas complicações está no fato de ser preciso considerar estados que estariam associados à ionização da molécula alvo, o que modificaria a condição assintótica (2.4.7) usada, devido ao potencial coulombiano da molécula ionizada [52]. A segunda complicação está no fato de que é preciso considerar estes estados do contínuo para garantir a antissimetria da função de onda de espalhamento, como mostrado por Geltman [59], por meio da análise da condição assintótica da função de onda de espalhamento de elétrons pelo átomo de hidrogênio, com a troca de coordenadas eletrônicas. A terceira complicação está na impossibilidade de se considerar todos os “infinitos” estados de contínuo da molécula alvo. O método SMC é a forma pela qual irá se contornar estas complicações.

---

<sup>15</sup> Vale ressaltar que as constantes de normalização  $(2\pi)^{-3/2}$  das ondas planas em  $S_{\vec{k}_i}$  e  $S_{\vec{k}_f}$  estão sendo tratadas de forma explícita na expressão (2.4.9) para a amplitude do espalhamento, diferente do que foi feito no espalhamento por um potencial.

Para contornar parte destas complicações, irá se fazer uso do operador de projeção  $P$ , que define os canais do alvo que serão abertos no cálculo:

$$P = \sum_l^{abertos} |\Phi_l(1,2, \dots, N)\rangle \langle \Phi_l(1,2, \dots, N)| \quad (2.4.11)$$

O operador  $P$  irá agir somente sobre os estados abertos da molécula alvo, de forma a manter somente os estados de “interesse” para o problema de espalhamento, retirando os estados da molécula alvo relativos à ionização da função de onda de espalhamento e da função de Green. Dessa forma, o uso do operador  $P$  faz mais sentido no caso do espalhamento de elétrons de baixa energia, uma vez que a ionização da molécula alvo pode ser desprezada. Usando este operador na equação de Lippmann-Schwinger (2.4.6a), tem-se o seguinte:

$$P \left| \psi_{\vec{k}_i}^{(\pm)} \right\rangle = P \left| S_{\vec{k}_i} \right\rangle + P G_0^{(\pm)} V \left| \psi_{\vec{k}_i}^{(\pm)} \right\rangle \rightarrow P \left| \psi_{\vec{k}_i}^{(\pm)} \right\rangle = \left| S_{\vec{k}_i} \right\rangle + G_P^{(\pm)} V \left| \psi_{\vec{k}_i}^{(\pm)} \right\rangle \quad (2.4.12)$$

onde a função de Green projetada  $G_P^{(\pm)}$  é dada por:

$$G_P^{(\pm)} = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \sum_i^{abertos} \int \frac{|\Phi_i \vec{k}\rangle \langle \Phi_i \vec{k}|}{\frac{k_i^2}{2} - \frac{k^2}{2} \pm i\epsilon} d\vec{k} \quad (2.4.13)$$

de forma que  $G_P^{(-)} = [G_P^{(+)}]^\dagger$ . Multiplicando (2.4.12) pelo potencial  $V$ , tem-se que:

$$VP \left| \psi_{\vec{k}_i}^{(\pm)} \right\rangle = V \left| S_{\vec{k}_i} \right\rangle + V G_P^{(\pm)} V \left| \psi_{\vec{k}_i}^{(\pm)} \right\rangle \rightarrow A^{(\pm)} \left| \psi_{\vec{k}_i}^{(\pm)} \right\rangle = V \left| S_{\vec{k}_i} \right\rangle \quad (2.4.14)$$

onde  $A^{(\pm)} = VP - V G_P^{(\pm)} V$ .

Como geralmente  $VP \neq PV$ , tem-se que  $[A^{(+)}]^\dagger \neq A^{(-)}$ . Dessa forma, tendo em vista o que foi feito para o caso do espalhamento por um potencial, não é possível a construção de um princípio variacional para a amplitude de espalhamento a partir da expressão (2.4.14), uma vez que não há garantia de estabilidade variacional [60]. Há também de se considerar o fato de que os estados de contínuo da molécula alvo, que são importantes para incluir a indistinguibilidade entre elétrons na função de onda de espalhamento, estão sendo desconsiderados.



Ainda assim, pode-se usar a expressão (2.4.14) para escrever a função de onda de espalhamento da seguinte forma:

$$\left| \psi_{\vec{k}_i}^{(\pm)} \right\rangle = aP \left| \psi_{\vec{k}_i}^{(\pm)} \right\rangle + (1 - aP) \left| \psi_{\vec{k}_i}^{(\pm)} \right\rangle \quad (2.4.15)$$

onde  $a$  é uma constante arbitrária, que terá um sentido mais à frente. Ou seja, separou-se a função de onda de espalhamento em uma parte associada aos canais abertos no espalhamento  $aP \left| \psi_{\vec{k}_i} \right\rangle$ , e outra parte associada aos canais fechados no espalhamento  $(1 - aP) \left| \psi_{\vec{k}_i} \right\rangle$ . Aplicando o Hamiltoniano do sistema na equação (2.4.15):

$$(E - H) \left| \psi_{\vec{k}_i}^{(\pm)} \right\rangle = \hat{H}[aP + (1 - aP)] \left| \psi_{\vec{k}_i}^{(\pm)} \right\rangle = 0 \quad (2.4.16)$$

onde  $\hat{H} = (E - H) = (\hat{H}_0 - V)$ . Usando agora a equação (2.4.12) no primeiro  $aP \left| \psi_{\vec{k}_i} \right\rangle$  da equação (2.4.16), tem-se que:

$$(\hat{H}_0 - V) \left[ a \left( \left| S_{\vec{k}_i} \right\rangle + G_P^{(\pm)} V \left| \psi_{\vec{k}_i}^{(\pm)} \right\rangle \right) + (1 - aP) \left| \psi_{\vec{k}_i}^{(\pm)} \right\rangle \right] = 0 \quad (2.4.17)$$

Aplicando o operador  $\hat{H}$  no  $P \left| \psi_{\vec{k}_i}^{(\pm)} \right\rangle$  restante na equação (2.4.17), e usando o fato de que  $\hat{H}_0 P = P \hat{H}_0$ , fica-se com:

$$\hat{H} P \left| \psi_{\vec{k}_i}^{(\pm)} \right\rangle = (\hat{H}_0 - V) P \left| \psi_{\vec{k}_i}^{(\pm)} \right\rangle = \left( \frac{\hat{H}_0 P + P \hat{H}_0}{2} - V P \right) \left| \psi_{\vec{k}_i}^{(\pm)} \right\rangle \quad (2.4.18)$$

Além disso, vale ressaltar que  $\hat{H}_0 \left| S_{\vec{k}_i} \right\rangle = 0$  e que  $\hat{H}_0 G_P = P$ . Substituindo estas igualdades e a equação (2.4.18) na equação (2.4.17), e fazendo algumas manipulações matemáticas, chega-se que:

$$A^{(\pm)} \left| \psi_{\vec{k}_i}^{(\pm)} \right\rangle = V \left| S_{\vec{k}_i} \right\rangle \quad (2.4.19a)$$

$$A^{(\pm)} = \frac{1}{a} \left[ \hat{H} - \frac{a(\hat{H}P + P\hat{H})}{2} \right] + \frac{(PV + VP)}{2} - V G_P^{(\pm)} V \quad (2.4.19b)$$

Novamente, para que seja possível construir um princípio variacional para a amplitude de espalhamento cuja estabilidade variacional é garantida, deve-se ter  $[A^{(+)}]^\dagger = A^{(-)}$ . Esta condição é satisfeita para qualquer valor de  $a$  no caso de funções quadrado-integráveis ( $L^2$ ). No entanto, para o caso de funções do contínuo,

esta condição não é verificada para todo valor de  $a$ , em razão do operador de energia cinética no operador  $\hat{H}$ . Assim, é preciso escolher o valor de  $a$  de forma que o termo  $\left[\hat{H} - \frac{a(\hat{H}P + P\hat{H})}{2}\right]$  corresponda à  $[A^{(+)}]^\dagger = A^{(-)}$  para funções do contínuo. Esta condição será satisfeita caso a seguinte igualdade seja satisfeita para funções do contínuo:

$$\left\langle \psi_{\vec{k}_f}^- \left| \left[ \hat{H} - \frac{a(\hat{H}P + P\hat{H})}{2} \right] \right| \psi_{\vec{k}_i}^+ \right\rangle = 0 \quad (2.4.20)$$

Sendo satisfeita para o valor  $a = N + 1$ , de forma que  $[A^{(+)}]^\dagger = A^{(-)}$  [57,54,61].

Vale a pena neste momento explicitar como a construção feita para o operador  $A^{(+)}$  consegue resolver as complicações anteriormente mencionadas. A função de Green projetada (2.4.13) inclui a condição de contorno (2.4.7), sem precisar considerar processos de ionização durante o espalhamento. Entretanto, na equação (2.4.15) são incluídos os canais fechados durante o processo de espalhamento, ou seja, considera os estados de contínuo importantes para a indistinguibilidade entre elétrons. Por fim, o operador  $A^{(+)}$  da equação (2.4.19), com o valor  $a = N + 1$ , respeita a condição de estabilidade variacional  $[A^{(+)}]^\dagger = A^{(-)}$  para estados que sejam quadrado-integráveis e de contínuo. Desta forma, é possível retornar a amplitude de espalhamento (2.4.9) com a expressão adequada de  $A^{(+)}$ :

$$f = -\frac{1}{2\pi} \sum_i \sum_j \left\langle S_{\vec{k}_f}^- | V | \chi_i \right\rangle (d^{-1})_{ij} \left\langle \chi_j | V | S_{\vec{k}_i}^- \right\rangle \quad (2.4.21a)$$

$$d_{ij} = \langle \chi_i | A^{(+)} | \chi_j \rangle \quad (2.4.21b)$$

$$A^{(+)} = \frac{1}{(N+1)} \left[ \hat{H} - \frac{(N+1)(\hat{H}P + P\hat{H})}{2} \right] + \frac{(PV + VP)}{2} - VG_P^{(+)}V \quad (2.4.21c)$$

O fato da igualdade (2.4.20) ser validada para estados de contínuo, que os outros termos estão associados ao potencial  $V$ , e que a função de Green (2.4.13) já incorpora a condição de contorno (2.4.7), torna possível usar somente funções quadrado-integráveis, em especial funções gaussianas (2.2.23), como as funções a partir das quais se constrói  $|\chi_i\rangle$  (2.4.10) usadas nas expansões (2.3.21) das funções de onda de espalhamento de elétrons de baixa energia por moléculas.

## 2.4.1 Quadratura de Gauss-Legendre

Obtida a equação (2.4.21a) que será usada para se obter a amplitude de espalhamento, é interessante explicitar o ferramental matemático que é usado para trabalhar com esta equação. Em primeiro lugar, irá se separar a função de Green (2.4.13) em valor principal e resíduo [62]:

$$G_P^{(+)} = G_R^{(+)} + G_{VP}^{(+)} \quad (2.4.22a)$$

$$G_R^{(+)} = i\pi \sum_l^{abertos} k_l \int |\Phi_l \vec{k}\rangle \langle \Phi_l \vec{k}| d\hat{k} \quad (2.4.22b)$$

$$G_{VP}^{(+)} = \sum_l^{abertos} \text{Princ} \left\{ \int \frac{|\Phi_l \vec{k}\rangle \langle \Phi_l \vec{k}|}{\frac{k_l^2}{2} - \frac{k^2}{2}} d\vec{k} \right\} \quad (2.4.22c)$$

Sendo possível calcular os termos  $\langle \chi_j | V G_P^{(+)} V | \chi_i \rangle$  na equação (2.4.21b) da seguinte forma:

$$\langle \chi_i | V G_P^{(+)} V | \chi_j \rangle = \langle \chi_i | V G_R^{(+)} V | \chi_j \rangle + \langle \chi_i | V G_{VP}^{(+)} V | \chi_j \rangle \quad (2.4.23a)$$

$$\langle \chi_i | V G_R^{(+)} V | \chi_j \rangle = i\pi \sum_l^{abertos} k_l \cdot g_{i,j}^l(k_l) \quad (2.4.23b)$$

$$\langle \chi_i | V G_{VP}^{(+)} V | \chi_j \rangle = \sum_l^{abertos} \text{Princ} \left\{ \int_0^\infty \frac{k^2 \cdot g_{i,j}^l(k_l)}{\frac{k_l^2}{2} - \frac{k^2}{2}} dk \right\} \quad (2.4.23c)$$

$$g_{i,j}^l(k_l) = \int \langle \chi_i | V | \Phi_l \vec{k} \rangle \langle \Phi_l \vec{k} | V | \chi_j \rangle d\hat{k} \quad (2.4.23d)$$

onde a equação (2.4.23b) será denominada como o termo *on-shell*, que depende da energia, e a equação (2.4.23c) será denominada como o termo *off-shell*, que não depende da energia. As integrais a serem feitas com relação à variável angular  $d\hat{k}$  e a variável radial  $dk$  serão feitas por meio da quadratura de Gauss-Legendre [63]:

$$\int_{-1}^1 f(x) dx = \sum_{i=1}^N w_i \cdot f(x_j) \quad (2.4.24a)$$

$$w_i = \frac{2}{(1 - x_j^2) [P'_N(x_j)]^2} \quad (2.4.24b)$$

Onde  $f(x)$  é a função de interesse,  $w_i$  é a função peso e  $x_j$  são as raízes do polinômio de ordem  $N$  de Legendre  $P_N(x_j)$ .

## 2.4.2 Decomposição de Valor Singular (SVD)

Com os termos associados ao operador  $G_p^{(+)}$ , é possível obter os elementos de matriz  $d_{ij}$  na equação (2.4.21b). No entanto, ainda se faz necessária a inversão da matriz  $A^{(+)}$  para se adquirir os elementos de matriz  $(d^{-1})_{ij}$ , com os quais se calcula a amplitude de espalhamento (2.4.21a). O método pelo qual isto é feito é pela decomposição de valor singular (SVD<sup>16</sup>) [63]. Este método se baseia no teorema SVD, que afirma a possibilidade de expandir qualquer matriz  $M \times N$  da seguinte forma:

$$A = U.W.V^T \quad (2.4.25)$$

onde  $U$  é uma matriz  $M \times M$  cujas colunas são compostas pelos autovetores da matriz  $A.A^T$ ,  $V$  é uma matriz  $N \times N$  cujas colunas são compostas pelos autovetores da matriz  $A^T.A$ , e  $W$  é uma matriz  $M \times N$  diagonal cujos elementos da diagonal são os valores principais  $w_i$ , que são as raízes quadradas dos autovalores das matrizes  $A.A^T$  e  $A^T.A$ . Vale ressaltar que todas estas quantidades podem ser determinadas a partir da matriz  $A$  e que os valores principais  $w_i$  podem ser organizados em ordem decrescente.

A vantagem de se usar o SVD para inverter a matriz  $A^{(+)}$  é que a inversa da equação (2.4.25) pode ser expressa simplesmente como:

$$A^{-1} = V.W^{-1}.U^T \quad (2.4.26)$$

Onde  $W^{-1}$  é uma matriz diagonal  $N \times M$  cujos elementos da diagonal são  $w_i^{-1}$ . O único problema que pode ocorrer no processo SVD é quando alguns dos valores principais  $w_i$  são muito próximos de zero, fazendo com que suas respectivas inversas tenham um valor muito grande, acarretando em instabilidades numéricas.

---

<sup>16</sup> Do inglês *Singular Value Decomposition*.

Em uma situação destas, os autovalores abaixo de um limite pré-definido e os respectivos autovetores podem ser removidos sem prejudicar o processo como um todo.

O método SVD pode ser usado em outras situações, como na generalização do problema de autovalores, algo que será mostrado mais a frente na seção (2.6.1) quando se discutir a construção dos orbitais virtuais de valência (VVO's).

## 2.5 Mudança de Referencial

Até o dado momento está se trabalhando no referencial da molécula alvo, de forma que o elétron incidente pode vir de qualquer direção ao encontro da molécula alvo, que se encontra “fixa” em uma região do espaço, de forma que a simetria da molécula possa ser usada para facilitar os cálculos. No entanto, esta não é a situação que é medida em experimentos. Na verdade, as medidas feitas para as seções de choque diferenciais/integrais de interesse geralmente envolvem um feixe de elétrons colimado em uma direção fixa indo de encontro com um fluxo constante de moléculas alvo no estado gasoso, aleatoriamente orientadas em relação ao feixe de elétrons. Assim, é preciso fazer uma mudança do referencial da molécula (*body-frame*, do inglês) para o referencial do laboratório (*lab-frame*, do inglês).

O primeiro passo para que se faça esta mudança de referencial, é expandir a amplitude de espalhamento no referencial da molécula em harmônicos esféricos:

$$f^B(\vec{k}_f, \vec{k}_i) = \sum_{l=0}^{l_{max}} \sum_{m=-l}^l f_{l,m}(k_f, \vec{k}_i) Y_l^m(\hat{k}_f) \quad (2.5.1a)$$

$$f_{l,m}(k_f, \vec{k}_i) = \int Y_l^{m*}(\hat{k}_f) f^B(\vec{k}_f, \vec{k}_i) d\hat{k}_f \quad (2.5.1b)$$

Onde a integral em relação à direção  $\hat{k}_f$  é resolvida por meio da quadratura de Gauss-Legendre.

No referencial do laboratório toma-se a direção de incidência do feixe de elétrons  $\hat{k}_i$  como a direção do eixo z. Baseado nisto, será feita a rotação dos eixos de coordenadas do referencial da molécula para os eixos de coordenadas do referencial do laboratório, como descrito na Figura (2.4). Esta rotação é feita a partir das matrizes de Wigner  $D_{m,m'}^{(l)}(\varphi_i, \theta_i, 0)$  [64], onde  $(\varphi_i, \theta_i, 0)$  correspondem aos

ângulos de Euler, para uma rotação do tipo *zyz*, que irão rotacionar o referencial da molécula de tal forma que o eixo  $z'$  corresponderá à direção de incidência do feixe de elétrons  $\hat{k}_i$  no referencial do laboratório, independente da orientação da molécula.

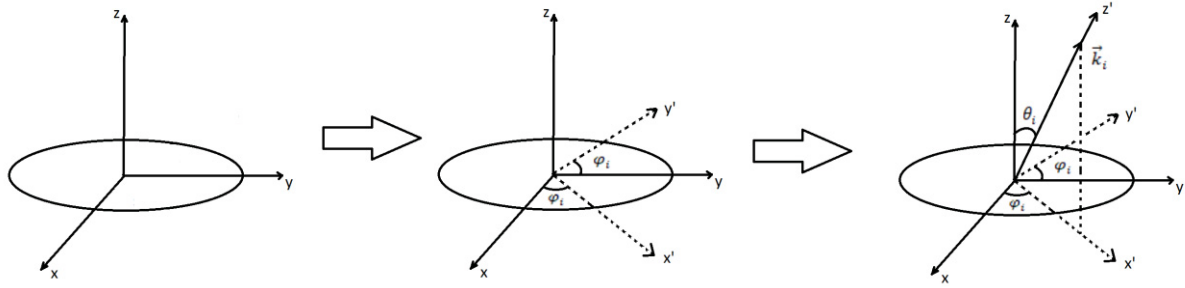


Figura (2.4) – Rotações de Euler usadas para realizar a mudança de referencial. As rotações são feitas de tal forma que o eixo  $z'$  coincide com a direção de incidência  $\vec{k}_i$ .

No caso, as matrizes de Wigner irão agir sobre os harmônicos esféricos nos quais se expandiu a amplitude de espalhamento no referencial da molécula (2.5.1), resultando nos harmônicos esféricos do referencial do laboratório:

$$Y_l^m(\hat{k}_f') = \sum_{\mu=-l}^l D_{\mu,m}^{(l)}(\varphi_i, \theta_i, 0) Y_l^\mu(\hat{k}_f) \quad (2.5.2)$$

Invertendo a relação (2.5.2), e substituindo no harmônico esférico da equação (2.5.1a), obtêm-se a amplitude de espalhamento no referencial do laboratório em função das quantidades calculadas no referencial da molécula:

$$f^L(\vec{k}_f', \vec{k}_i) = \sum_{l=0}^{l_{max}} \sum_{m=-l}^l \sum_{\mu=-l}^l f_{l,m}(k_f, \vec{k}_i) D_{m,\mu}^{(l)*}(\varphi_i, \theta_i, 0) Y_l^\mu(\hat{k}_f') \quad (2.5.3)$$

A partir do uso da equação (2.5.3) para determinar a seção de choque diferencial medida no laboratório, tem-se que:

$$\frac{d\sigma^L}{d\Omega'}(k_f', k_i', \theta', \phi') = \frac{k_f}{4\pi k_i} \int |f^L(\vec{k}_f', \vec{k}_i)|^2 d\hat{k}_i \quad (2.5.4)$$

Onde a integração em relação à  $d\hat{k}_i$  é feita para considerar uma média sobre todas as possíveis direções de incidência dos elétrons no referencial da molécula, o que é equivalente a considerar uma média sobre todas as possíveis orientações da molécula alvo em relação ao feixe de elétrons incidente no referencial do laboratório. Novamente, a quadratura de Gauss-Legendre é utilizada para resolver a integral em  $d\hat{k}_i$ .

Também é realizada uma média sobre o ângulo azimutal  $\phi'$ , uma média sobre os estados de spin iniciais e uma soma sobre os estados de spin finais. Com isso, a seção de choque diferencial dependerá somente do ângulo  $\theta'$  e das energias inicial e final do elétron incidente. Por fim, a seção de choque integral pode ser obtida a partir da seguinte integral da seção de choque diferencial (2.5.4) com relação ao ângulo  $\theta'$ :

$$\sigma^L(k_f', k_i') = 2\pi \int_0^\pi \frac{d\sigma^L}{d\Omega'} \sin(\theta') d\theta' \quad (2.5.5)$$

Com isso, é possível obter uma “medida” da interação entre o elétron incidente e a molécula alvo no espalhamento.

## 2.6 Aproximação Estático-Troca (SE) e Estático-Troca-Polarização (SEP)

Dois tipos diferentes de aproximações podem ser utilizadas na construção do conjunto de funções de  $(N + 1)$  elétrons  $\{|\chi_i\rangle\}$  (denominado de espaço de configurações) a serem usadas nos cálculos de espalhamento. Como indicando na equação (2.4.10), estas funções correspondem ao produto antissimetrizado de um estado do alvo  $|\Phi\rangle$ , correspondente aos  $N$  elétrons da molécula alvo, com a função  $|\phi_i\rangle$ , correspondente ao elétron que será espalhado, chamada de orbital de espalhamento.

Na aproximação SE [55,65] o espaço de configurações é construído com base nos orbitais gerados no método Hatree-Fock, usando somente o estado fundamental da molécula alvo para descrever os elétrons da molécula alvo e os orbitais virtuais (VO's<sup>17</sup>) como os orbitais de espalhamento, de forma que o espaço de configurações na aproximação SE é composto pelas seguintes funções:

$$|\chi_i\rangle = \mathcal{A}_{N+1}\{|\Phi_0\rangle \otimes |\phi_i\rangle\} \quad (2.6.1)$$

---

<sup>17</sup> Do inglês *Virtual Orbital*.

ou seja, nesta aproximação são consideradas somente as interações de Coulomb e de troca entre os  $N$  elétrons da molécula, “congelados” na configuração específica do estado fundamental da molécula alvo, e o elétron que será espalhado.

A aproximação SE não é tão adequada para energias muito baixas, uma vez que o elétron incidente irá interagir mais intensamente com a nuvem eletrônica, distorcendo-a para algo distinto do que seria no estado fundamental. Esta distorção da nuvem eletrônica em decorrência da interação com o elétron incidente é denominada de polarização do alvo. Entretanto, a aproximação SE ainda é útil por auxiliar na identificação de ressonâncias de forma, ser progressivamente mais confiável para energias mais altas, e não exigir um custo computacional tão grande.

Na aproximação SEP [55,65] são permitidas excitações eletrônicas virtuais do tipo buraco-partícula dos elétrons da molécula alvo, ou seja, permite-se a promoção de um elétron de valência (no orbital de buraco) para um orbital desocupado (chamado de orbital de partícula) com certo acoplamento de spin (singlete ou tripleto).

Poder-se-ia continuar usando os VO's gerados pelo método Hartree-Fock para realizar as excitações virtuais e os cálculos de espalhamento, mas estes não são os mais adequados para serem usados como orbitais de partícula, uma vez que, pelo teorema de Koopmans [52], seriam mais adequados para representar o íon negativo da molécula alvo, e não excitações virtuais.

Assim, outros tipos de orbitais são usados para caracterizar melhor os orbitais de partícula, sendo também usados como orbitais de espalhamento. Usualmente, os orbitais usados são os IVO's e os MVO's. Neste trabalho, faz-se uso dos IVO's, MVO's e de outro tipo de orbital, os VVO's, que serão descritos em detalhe na próxima seção. Dessa forma, o espaço de configurações usado na aproximação SEP é composto por:

$$|\chi_{ni}\rangle = \mathcal{A}_{N+1}\{|\Phi_n\rangle \otimes |\phi_i\rangle\} \quad (2.6.2)$$

onde  $|\Phi_n\rangle$  é a molécula alvo no estado fundamental ou incorporando excitações virtuais. Vale ressaltar que tais excitações são virtuais, ou seja, não são energeticamente acessíveis no processo de espalhamento, de forma que, para o caso do espalhamento elástico, a molécula alvo permanece no estado fundamental após o processo de espalhamento.

A inclusão destas excitações virtuais na molécula alvo aumenta o espaço de configurações a ser usado nos cálculos de espalhamento, de forma a aumentar a



flexibilidade na função de onda, e permite a inclusão de efeitos de polarização da nuvem eletrônica em razão do elétron incidente.

Dessa forma, a aproximação SEP é mais adequada para descrever processos de espalhamento de elétrons por moléculas a baixas energias. No entanto, deve haver certo cuidado ao incluir estas excitações virtuais para que não haja um excesso de polarização nos cálculos de espalhamento, algo conhecido como supercorrelação.

### **2.6.1 Orbitais Virtuais Melhorados (IVO's), Orbitais Virtuais Modificados (MVO's) e Orbitais Virtuais de Valência (VVO's)**

Como comentado na seção anterior, na aproximação SEP não são usados os VO's gerados pelo método Hartree-Fock, uma vez que não são os mais adequados para representar os orbitais de partícula. Assim, outros tipos de orbitais são usados para se fazer as excitações virtuais e serem usados como orbitais de espalhamento, usando-se usualmente os IVO's [48] e os MVO's [49]. No caso deste trabalho também se fez uso dos VVO's [47].

A construção dos IVO's se dá pelo “congelamento” dos orbitais ocupados da molécula alvo com  $N$  elétrons, seguido da retirada de um elétron do orbital ocupado de maior energia (HOMO<sup>18</sup>) da molécula alvo e a diagonalização do operador de Fock neste campo de  $(N - 1)$  elétrons, sendo possível escolher um tipo de acoplamento de spin para os IVO's gerados. Pelo teorema de Koopmans [52], os IVO's gerados neste campo de  $(N - 1)$  elétrons serão aproximações dos estados excitados da molécula alvo com  $N$  elétrons.

A construção dos MVO's se dá pelo “congelamento” dos orbitais ocupados da molécula alvo com  $N$  elétrons, seguido da retirada de  $n$  pares de elétrons dos orbitais ocupados de maior energia da molécula alvo e a diagonalização do operador

---

<sup>18</sup> Do inglês *Highest Occupied Molecular Orbital*.

de Fock neste campo de  $(N - 2n)$  elétrons, preservando o acoplamento singlete do estado fundamental.

Para a construção dos VVO's é necessário um cálculo preliminar dos orbitais virtuais da molécula usando algum cálculo SCF, que no caso é o método Hartree-Fock, e um conjunto de funções denominado "orbitais precisos de conjunto de base atômico mínimo" (AAMBS<sup>19</sup>). Vale ressaltar que, na implementação atual, os VVO's não fazem uso de pseudopotenciais em sua construção.

O conjunto AAMBS é composto por orbitais de caroço e de valência dos átomos neutros da molécula de interesse, calculados por um método SCF não-relativístico. Dependendo do tipo de molécula, certos cuidados devem ser levados em consideração no cálculo dos AAMBS para que estes correspondam ao estado fundamental dos átomos neutros. Isso pode envolver, no caso de metais de transição, por exemplo, mais de um tipo de configuração do átomo neutro, sendo necessária uma média das configurações de menor energia. As bases de gaussianas utilizadas para calcular os AAMBS estão descritas no artigo referente aos VVO's [47].

Os orbitais virtuais gerados pelo cálculo SCF são dados como uma combinação linear de orbitais atômicos, sendo expandidos em relação à base na qual o cálculo foi feito:

$$|\phi_v\rangle = \sum_{\mu} c_{\mu v} |\chi_{\mu}\rangle \quad (2.6.3)$$

Onde  $|\phi_v\rangle$  é um orbital virtual da molécula de interesse e  $c_{\mu v}$  os coeficientes da expansão deste orbital na base  $\{|\chi_{\mu}\rangle\}$ .

Todos os AAMBS de um átomo em específico também podem ser expandidos com relação a uma base auxiliar:

$$|A_{Aa}\rangle = \sum_i A_i^a |\chi_i^A\rangle \quad (2.6.4)$$

---

<sup>19</sup> Do inglês *Accurate Atomic Minimal Basis Set*.

Onde  $|A_{Aa}\rangle$  corresponde a um orbital ocupado "a" do átomo neutro "A" e  $A_i^a$  os coeficiente da expansão deste estado na base  $\{|\chi_i^A\rangle\}$ . Todos os  $|A_{Aa}\rangle$  associados a uma molécula devem ser ortogonalizados entre si para a construção dos VVO's, algo que pode ser feito, por exemplo, com uma ortogonalização simétrica de Lowdin ou uma ortogonalização de Schmidt.

Com estas expansões, faz-se a projeção dos orbitais virtuais da molécula em relação aos AAMBS ortogonalizados:

$$s_{vj} = \langle \phi_v | A_j \rangle = \sum_{\mu} \sum_i C_{\mu v}^{\dagger} \langle \chi_{\mu} | \chi_i^A \rangle A_{ij}^a \quad (2.6.5)$$

Onde  $|A_j\rangle$  representa genericamente qualquer um dos  $|A_{Aa}\rangle$  ortogonalizados, organizados a partir do subscrito "j".

O objetivo do processo de construção dos VVO's é o de fazer com que a matriz de sobreposição composta pelos termos  $s_{vj}$  fique o mais próxima possível da matriz identidade, ou seja, quer se maximizar a projeção dos orbitais virtuais gerados no método Hartree-Fock aos orbitais atômicos descritos pelos AAMBS ortogonalizados.

Em um formalismo matricial, a equação (2.6.5) pode ser reformulada para um problema de autovalores generalizado a partir do método SVD, brevemente descrito na seção (2.4.2) deste trabalho:

$$\mathbf{s} = \mathbf{T} \cdot \lambda \cdot \mathbf{U}^{\dagger} \rightarrow \mathbf{T}^{\dagger} \cdot \mathbf{s} \cdot \mathbf{U} = \lambda \quad (2.6.6)$$

Multiplicando a equação (2.6.6) por sua complexa conjugada pela esquerda e pela direita obtêm-se as definições de cada um dos termos:

$$\mathbf{s} \cdot \mathbf{s}^{\dagger} = (\mathbf{T}^{\dagger} \cdot \lambda \cdot \mathbf{U}) \cdot (\mathbf{U}^{\dagger} \cdot \lambda \cdot \mathbf{T}) = \mathbf{T}^{\dagger} \lambda^2 \mathbf{T} \rightarrow \mathbf{T}^{\dagger} (\mathbf{s} \cdot \mathbf{s}^{\dagger}) \mathbf{T} = \lambda^2 \quad (2.6.7a)$$

$$\mathbf{s}^{\dagger} \cdot \mathbf{s} = (\mathbf{U}^{\dagger} \cdot \lambda \cdot \mathbf{T}) \cdot (\mathbf{T}^{\dagger} \cdot \lambda \cdot \mathbf{U}) = \mathbf{U}^{\dagger} \lambda^2 \mathbf{U} \rightarrow \mathbf{U} (\mathbf{s}^{\dagger} \cdot \mathbf{s}) \mathbf{U}^{\dagger} = \lambda^2 \quad (2.6.7b)$$

Ou seja,  $\mathbf{T}$  corresponde à matriz composta pelos autovetores da matriz  $(\mathbf{s} \cdot \mathbf{s}^{\dagger})$ ,  $\mathbf{U}$  corresponde à matriz composta pelos autovetores da matriz  $(\mathbf{s}^{\dagger} \cdot \mathbf{s})$ , e  $\lambda^2$  é a matriz dos autovalores de  $(\mathbf{s} \cdot \mathbf{s}^{\dagger})$  e  $(\mathbf{s}^{\dagger} \cdot \mathbf{s})$ .

A interpretação que pode ser dada aos termos  $\mathbf{T}$ ,  $\mathbf{U}$  e  $\lambda$  com base nas equações (2.6.5) à (2.6.7) é a de que as matrizes  $\mathbf{T}$  e  $\mathbf{U}$  são, respectivamente, rotações no espaço dos orbitais virtuais e dos AAMBS ortogonalizados de forma que ambos os espaços fiquem o mais paralelo possível um em relação ao outro, e  $\lambda$  seria a sobreposição entre ambos os orbitais nos espaços rotacionados.

Assim, aplicar a rotação  $T$  no espaço dos orbitais virtuais da equação (2.6.3) irá rotacionar os VO's de forma a ficarem com o maior caráter de valência possível:

$$|\psi_w\rangle = \sum_v T_{vw} |\phi_v\rangle \quad (2.6.8)$$

Onde as funções  $|\psi_w\rangle$  associadas aos  $\lambda$  com maior magnitude (que se encontram próximo da unidade), por meio dos termos  $T_{vw}$ , são chamados de orbitais internos, enquanto que os outros orbitais (cujo  $\lambda$  se encontra próximo de 0.1) são chamados de orbitais externos.

Por fim, realiza-se uma “pseudocanonização” destes orbitais por meio da diagonalização do operador de Fock da molécula de interesse dentro dos blocos dos orbitais internos e dos orbitais externos separadamente. Esta separação dos blocos na diagonalização da matriz de Fock impede que os dois tipos de orbitais se misturem, impedindo dessa forma que o processo de diagonalização retorne os orbitais virtuais iniciais. Assim, obtêm-se uma estimativa para a energia dos orbitais moleculares internos “pseudocanônicos”, agora chamados de VVO's, e para os orbitais moleculares externos “pseudocanônicos”.

Pelo seu caráter de valência e poderem ser gerados no programa GAMESS, os VVO's se oferecem como bons candidatos para representar os orbitais de partícula nos cálculos de espalhamento. No entanto, os VVO's nunca foram usados para este fim, de forma que neste trabalho irá se verificar sua eficácia para realizar os cálculos de espalhamento.

## 2.7 Aproximação de Born (*Born-closure*)

Nos cálculos do método SMC os efeitos de longo alcance dos potenciais são truncados pelo uso de bases de funções quadrado integráveis ( $L^2$ ) na descrição dos estados de espalhamento. No entanto, diversas moléculas de interesse apresentam

um momento de dipolo permanente, que têm efeitos de longo alcance que não podem ser ignorados no problema de espalhamento.

Este problema pode ser contornado ao se utilizar um método híbrido entre o método SMC e a primeira aproximação de Born (FBA<sup>20</sup>) [52]. O método SMC consegue descrever corretamente a interação entre o elétron incidente e a molécula alvo em regiões próximas da molécula que são dominadas pela interação estático-troca e polarização, podendo ser associado à momentos angulares pequenos. Em regiões mais distantes, associadas à momentos angulares maiores, a interação da molécula alvo com o elétron incidente é dominada pelo potencial de dipolo, que pode ser considerado fraco o suficiente (mas não desprezível) [66,67] para que se possa utilizar a FBA para aproximar esta interação.

Usando a expressão (2.7.1a) para o potencial gerado pelo momento de dipolo das moléculas de interesse na expressão (2.7.1b) para a amplitude de espalhamento de acordo com o FBA, obtêm-se a expressão (2.7.1c) para a amplitude de espalhamento para um potencial de dipolo:

$$V(\vec{r}) = -\frac{\vec{D} \cdot \hat{r}}{r^2} \quad (2.7.1a)$$

$$f^{FBA}(\vec{k}_i, \vec{k}_f) = -\frac{1}{2\pi} \langle \phi_{\vec{k}_f} | V | \phi_{\vec{k}_i} \rangle \quad (2.7.1b)$$

$$f^{FBA}(\vec{k}_i, \vec{k}_f) = 2i \frac{\vec{D} \cdot (\vec{k}_i - \vec{k}_f)}{|\vec{k}_i - \vec{k}_f|^2} \quad (2.7.1c)$$

onde  $\vec{D}$  é o dipolo permanente da molécula alvo e  $\phi$  são ondas planas que representam o elétron incidente.

Para que as contribuições do método SMC e do FBA sejam contabilizadas corretamente, expandem-se as amplitudes de espalhamento obtidas por ambos os métodos em ondas parciais, de forma que para  $l \leq l_{SMC}$  usa-se o método SMC e para  $l > l_{SMC}$  usa-se FBA, de forma que é preciso remover as contribuições  $l \leq l_{SMC}$  associadas à amplitude de espalhamento obtida com FBA:

---

<sup>20</sup> Do inglês *First Born Approximation*.

$$f(\vec{k}_i, \vec{k}_f) = f^{FBA}(\vec{k}_i, \vec{k}_f) + \sum_{l=0}^{l_{SMC}} \sum_{m=-l}^l [f_{lm}^{SMC}(\vec{k}_i, k_f) - f_{lm}^{FBA}(\vec{k}_i, k_f)] Y_{lm}(\hat{k}_f) \quad (2.7.2)$$

O valor de  $l_{SMC}$  é escolhido para cada energia calculada de forma que haja a melhor concordância possível entre a seção de choque diferencial com correção e sem correção, em especial em ângulos acima de 20° nos quais os efeitos do dipolo permanente da molécula alvo não são tão impactantes.

De forma geral, a inserção dos efeitos do dipolo permanente da molécula alvo na amplitude de espalhamento acarreta no aumento súbito da seção de choque diferencial em baixos ângulos e da seção de choque integral em baixas energias. Vale comentar que a inserção do dipolo permanente não irá afetar a posição das ressonâncias, uma vez que o *Born-closure* não está diretamente associado às estruturas eletrônicas da molécula alvo.

## 2.8 Pseudopotenciais

Até o dado momento todos os cálculos descritos estão considerando todos os elétrons da molécula alvo. Infelizmente, o custo computacional associado a inclusão de todos os elétrons vai se tornando cada vez mais inviável quanto mais elétrons a molécula alvo tiver, principalmente em razão das integrais de dois elétrons (2.8.1) existentes nos cálculos de espalhamento:

$$\langle \alpha\beta | V | \gamma k \rangle = \int \int \alpha(\vec{r}_1) \beta(\vec{r}_1) V_{12} \gamma(\vec{r}_2) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_2} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (2.8.1)$$

Onde  $\alpha(\vec{r}_1)$ ,  $\beta(\vec{r}_1)$  e  $\gamma(\vec{r}_2)$  são funções gaussianas da base usada no cálculo. Entretanto, é possível contornar esta dificuldade por meio dos pseudopotenciais.

Os elétrons dentro de uma molécula podem ser divididos em dois grupos, elétrons de caroço que são mais fortemente ligados aos núcleos atômicos da molécula e elétrons de valência que são mais fracamente ligados aos núcleos atômicos da molécula, sendo que estes últimos são os responsáveis pelas propriedades químicas das moléculas.

Para os cálculos de espalhamento de elétrons de baixas energias, o elétron incidente não tem energia suficiente para acessar os elétrons de caroço da molécula alvo, ou seja, estes elétrons de caroço não serão afetados de forma significativa pelo

elétron incidente. Assim, é possível incluir o potencial gerado por estes elétrons de caroço juntamente com o potencial gerado pelos núcleos atômicos da molécula alvo por meio dos pseudopotenciais, o que acabaria por retirar a necessidade de inserir explicitamente os elétrons de caroço nos cálculos de espalhamento.

Existem diferentes tipos de pseudopotenciais que foram desenvolvidos no decorrer do tempo, e no caso deste trabalho se fez uso dos pseudopotenciais de BHS [68]. A razão pela qual se utiliza este pseudopotencial vem do fato de que é um pseudopotencial de norma conservada (*norm-conserving*) [69], de existirem parâmetros para gerar estes pseudopotenciais para átomos desde o hidrogênio até o de plutônio, e pelo fato de incluir correções relativísticas (como o acoplamento spin-órbita) que possibilitam seu uso adequado em átomos pesados.

Vale novamente ressaltar que não há uma implementação dos VVO's com os pseudopotenciais, de forma que os cálculos associados aos VVO's e os cálculos que serão usados na comparação foram feitos com todos os elétrons.

### 2.8.1 Pseudopotenciais de norma conservada

Vale a pena neste momento, identificar o que se quer dizer por um pseudopotencial de norma conservada e como estes são gerados. De acordo com Hamann, Schlüter e Chiang [69], um pseudopotencial de norma conservada é aquele no qual os cálculos com este tipo de pseudopotencial coincidam com os cálculos com todos os elétrons para:

- (1) os autovalores de valência atômicos, para qualquer configuração atômica.
- (2) as funções de onda dos elétrons de valência além de um “raio atômico”  $r_c$ .
- (3) as integrais de 0 à  $r$  da densidade de carga atômica para  $r > r_c$ .
- (4) a derivada logarítmica das funções de onda dos elétrons de valência e sua primeira derivada com relação à energia para  $r > r_c$ .

As propriedades (1) e (2) são requerimentos naturais para um pseudopotencial descrever corretamente uma configuração atômica. As propriedades (3) e (4) estão associadas à transferibilidade de um pseudopotencial, ou seja, a capacidade do pseudopotencial ser usado em diferentes tipos de sistemas

além dos próprios sistemas atômicos em seus estados fundamentais. Infelizmente, a transferibilidade não é uma característica que pode ser provada para um pseudopotencial, mas que deve ser verificada por meio de cálculos. No caso dos pseudopotenciais de BHS, a transferibilidade já foi verificada [70].

É interessante comentar que as propriedades (3) e (4) estão intimamente relacionadas pela identidade [64] em (2.8.2):

$$2\pi \left[ (r\varphi)^2 \frac{d}{d\epsilon} \frac{d}{dr} \ln(\varphi) \right]_{r=R} = 4\pi \int_0^R \varphi^2 r^2 dr \quad (2.8.2)$$

onde  $\varphi$  é a função de onda radial,  $r$  é a distância até o núcleo atômico e  $\epsilon$  é uma variável de energia. Esta identidade é um aspecto necessário para que um pseudopotencial seja transferível, mas não é suficiente para identificar um pseudopotencial como transferível.

Por meio da teoria do funcional de densidade (DFT<sup>21</sup>) [71,72], o procedimento implementado para gerar um pseudopotencial de norma conservada envolve o seguinte conjunto de passos:

- (i) Constrói-se um pseudopotencial intermediário que remove a singularidade do potencial real, que é idêntico ao potencial real a partir de  $r > r_c$  e que fornece autovalores idênticos ao do potencial real na equação de Schroedinger radial para os elétrons de valência.
- (ii) Obtêm-se uma pseudofunção de onda intermediária a partir da equação de Schroedinger radial usando o pseudopotencial intermediário. Esta pseudofunção de onda intermediária será, por meio de uma constante multiplicativa, idêntica à função de onda real a partir de  $r > r_c$ , uma vez que as equações e as condições de contorno associadas a estas são idênticas.
- (iii) Modifica-se a pseudofunção de onda intermediária de forma que a pseudofunção de onda final seja normalizada e idêntica à função de onda real a partir de  $r > r_c$ .

---

<sup>21</sup> Do inglês *Density Functional Theory*.



- (iv) Obtêm-se o pseudopotencial final invertendo-se a equação de Schroedinger radial com a pseudofunção de onda final gerada no passo anterior. O pseudopotencial associado ao íon do átomo somente com os elétrons de caroço (*bare-ion*) pode ser obtido removendo-se todas as contribuições associadas somente aos elétrons de valência.

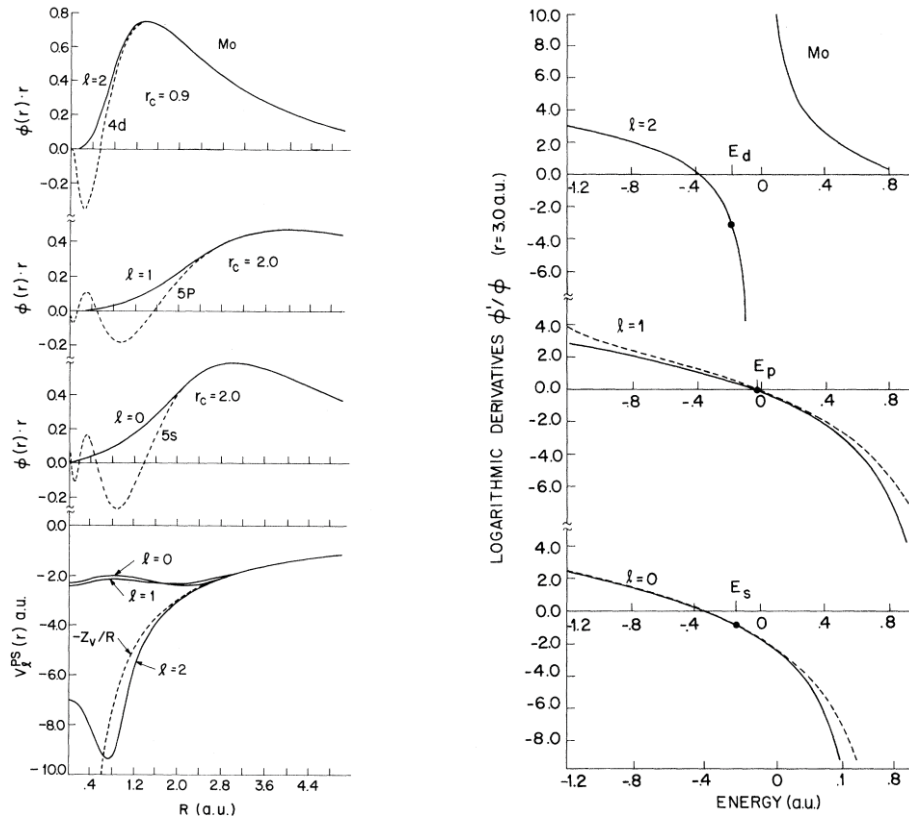


Figura (2.5) – Esquerda: comparação entre as funções de onda (três primeiros painéis) radiais reais (linha pontilhada) e as pseudofunções de onda (linha contínua), e comparação entre os potenciais radiais (último painel) reais (linha pontilhada) e os pseudopotenciais (linhas contínuas) para diferentes momentos angulares no átomo de Molibdênio. Direita: comparação entre as derivadas logarítmicas de funções de onda radiais reais (pontilhada) e pseudofunções de onda (linha contínua) para diferentes momentos angulares em  $r = 3.0$  a.u. no átomo de Molibdênio. Figuras retiradas da referência [69].

Como pode ser visto na Figura (2.5), as pseudofunções de onda e os pseudopotenciais gerados a partir dos procedimentos acima respeitam as propriedades (1) até (4).

Um aspecto importante de ressaltar, decorrente da forma como se dá a construção de pseudopotenciais de norma conservada, é o fato de que a pseudofunção de onda não apresenta nodos, facilitando uma análise de Fourier e permitindo a inversão da equação de Schroedinger.

## 2.8.2 Pseudopotenciais de Bachelet, Hamann e Schlüter

Os pseudopotenciais de BHS [68] foram gerados com base em cálculos com todos os elétrons usando DFT implementados com correções relativísticas por meio da equação de Dirac e de resultados teóricos associados às energias de troca e de correlação por elétron.

A forma pela qual estes pseudopotenciais são gerados é a mesma descrita na seção anterior para gerar os pseudopotenciais de norma conservada, assumindo a forma expressa nas equações (2.8.3):

$$\hat{V}_{PP} = \hat{V}_{core} + \hat{V}_{ion} \quad (2.8.3a)$$

$$\hat{V}_{core} = -\frac{Z_v}{r} \sum_{i=1}^2 c_i \cdot \text{erf}(r\sqrt{\rho_i}) \quad (2.8.3b)$$

$$\hat{V}_{ion} = \sum_{n=0}^1 \sum_{j=1}^3 \sum_{l=0}^2 A_{njl} r^{2n} e^{-\sigma_{jl} r^2} \sum_{m=-l}^l |lm\rangle \langle lm| \quad (2.8.3c)$$

onde  $Z_v$  é o módulo da carga associada aos elétrons de valência. Os parâmetros  $c_i$ ,  $\rho_i$ ,  $A_{njl}$  e  $\sigma_{jl}$  estão tabelados no artigo sobre os pseudopotenciais de BHS [68].

A implementação dos pseudopotenciais de BHS nos cálculos de estruturas eletrônicas se dá pela substituição do potencial  $(-Z/r)$  pelo pseudopotencial  $\hat{V}_{PP}$ . Assim, a integral (2.8.4a) é substituída pela integral (2.8.4b):

$$V_{\mu\nu}^{nuc} = \int \phi_{\mu} \left( -\frac{Z}{r} \right) \phi_{\nu} d\vec{r} \quad (2.8.4a)$$

$$V_{\mu\nu}^{PP} = \int \phi_{\mu} \hat{V}_{PP} \phi_{\nu} d\vec{r} \quad (2.8.4b)$$

A implementação dos pseudopotenciais de BHS no método SMC [55,70], denominado agora como método Multicanal de Schwinger implementado com

pseudopotenciais (SMCPP<sup>22</sup>), se dá pela substituição das integrais do tipo (2.8.5a) pelas integrais (2.8.5b):

$$V_{kv}^{nuc} = \int e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} \left(-\frac{Z}{r}\right) \phi_v d\vec{r} \quad (2.8.5a)$$

$$V_{kv}^{PP} = \int e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} \hat{V}_{PP} \phi_v d\vec{r} \quad (2.8.5b)$$

Vale ressaltar que nos casos em que se utilizam os pseudopotenciais se torna necessário o uso de bases de funções gaussianas adequadas, que são geradas levando em conta os pseudopotenciais [73]. De forma sucinta, a geração destas bases de funções gaussianas envolve o cálculo numérico, por meio de uma rede de pontos, das pseudofunções de onda reais (2.8.6a) e o alinhamento de um conjunto de funções gaussianas (2.8.6b) com a pseudofunção de onda por meio da minimização do funcional (2.8.6c):

$$U(\vec{r}) = u(r)Y_{lm}(\hat{r}) \quad (2.8.6a)$$

$$\tilde{U}(\vec{r}) = \tilde{u}(r)Y_{lm}(\hat{r}) \rightarrow \tilde{u}(r) = \sum_i D_i r^l e^{-\gamma_i r^2} \quad (2.8.6b)$$

$$F[\tilde{S}] = \int (\nabla \tilde{S})^2 d\vec{r} + 2 \int V(\vec{r}) \tilde{S}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.8.6c)$$

$$\nabla^2 \tilde{S} = \nabla^2 \tilde{U} + K \tilde{U} \quad (2.8.6d)$$

$$V(\vec{r}) = \nabla^2 U + KU \quad (2.8.6e)$$

Da forma como o funcional (2.8.6c) está definido, a minimização deste com relação à  $\tilde{S}$  irá acarretar em (2.8.7) [73]:

$$\nabla^2 \tilde{U} + K \tilde{U} = \nabla^2 U + KU \quad (2.8.7)$$

Assim, este processo de minimização não irá levar em conta somente um alinhamento das funções  $\tilde{U}$  e  $U$  como também considera o alinhamento entre os laplacianos destas funções, algo que é mais significativo de um ponto de vista energético.

---

<sup>22</sup> Do inglês *Schwinger Multichannel implemented with Pseudopotentials*.

## Capítulo 3

### Monômeros e Dímeros de Ácido Acrílico

#### 3.1 Introdução

O ácido acrílico é uma molécula geralmente usada no processo de polimerização de plasmas, com diversas aplicações na indústria e na medicina [23-27]. Além do mais, foi detectada a presença de compostos acrílicos (mas não do ácido acrílico) em meios interestelares [21,22] que podem estar associados a formação de moléculas mais complexas.

Com relação aos resultados existentes, só foi possível encontrar um conjunto de dados experimentais, obtidos por Hacaloglu *et al.* [28], associados à DEA da molécula de ácido acrílico por elétrons de baixa energia. Nestes dados foram identificadas estruturas associadas a ressonâncias de forma da molécula de ácido acrílico, indicadas na Figura (3.1) e na Tabela (3.1):

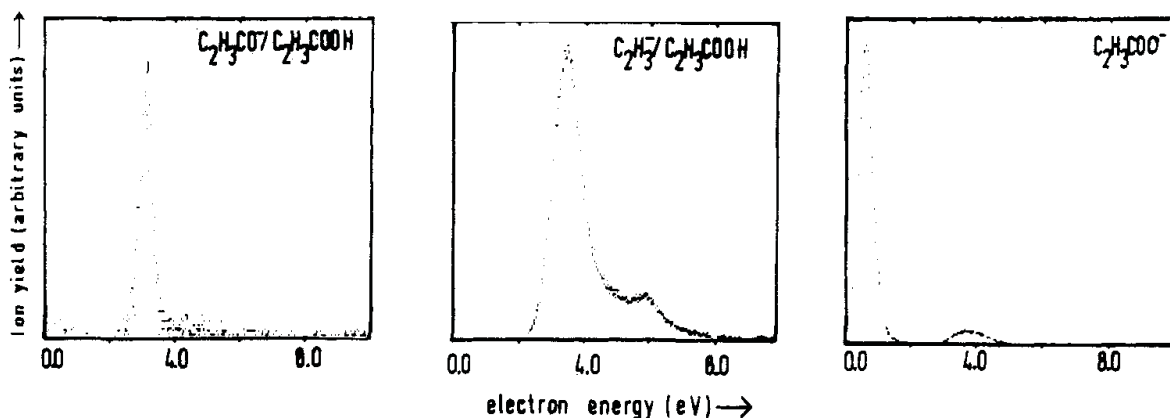


Figura (3.1) – Resultados experimentais para o processo de DEA do ácido acrílico. Figura adaptada de figuras retiradas da referência [28].

Processo identificado	Energia do pico (eV)	Intensidade Relativa
$C_2H_3COOH + e^- \rightarrow C_2H_3COOH^- \rightarrow C_2H_3COO^- + H$	0,63	1000
$C_2H_3COOH + e^- \rightarrow C_2H_3COOH^- \rightarrow C_2H_3CO^- + OH$	3,07	1,5
$C_2H_3COOH + e^- \rightarrow C_2H_3COOH^- \rightarrow C_2H_3^- + COOH$	3,49	300
$C_2H_3COOH + e^- \rightarrow C_2H_3COOH^- \rightarrow C_2H_3^- + COOH$	5,85	60

Tabela (3.1) – Parte dos processos de DEA identificados pela referência [28] com suas respectivas intensidades relativas e energias do pico. As energias dos picos foram estimadas com base na Figura (3.1).

Como já dito anteriormente, o ácido acrílico pode ser visto como formado pela ligação química entre um grupo vinil ( $C_2H_3$ ) e um grupo carboxílico ( $COOH$ ), sendo interessante comparar as seções de choque do ácido acrílico com as seções de choque do etileno e do ácido fórmico, em busca de semelhanças em suas ressonâncias.

Outro ponto de interesse é o estudo de sistemas com ligações de hidrogênio [44-46], interação importante quando se trata de sistemas biológicos, algo que se torna possível com os dímeros de ácido acrílico. Além do mais, há uma pequena presença de dímeros em amostras gasosas do ácido acrílico [40-43], algo que pode influenciar na seção de choque medida.

Desta forma, nesta seção irá se mostrar as seções de choque dos monômeros e dos dímeros de ácido acrílico, sendo feita uma comparação entre o monômero de ácido acrílico com os dados experimentais, com a seção de choque do etileno e do ácido fórmico, e com as seções de choque dos dímeros de ácido acrílico.

## 3.2 Procedimentos Computacionais

Os cálculos de otimização de geometria do estado fundamental de ambas as conformações mais estáveis do ácido acrílico, denominadas de *s-cis* (a conformação mais estável) e *s-trans* [74-77], foram realizados no programa GAMESS [51] usando a teoria de perturbação de Møller-Plesset de segunda ordem (MP2) com a base 6-31G\*. As geometrias calculadas são apresentadas na Figura (3.2):

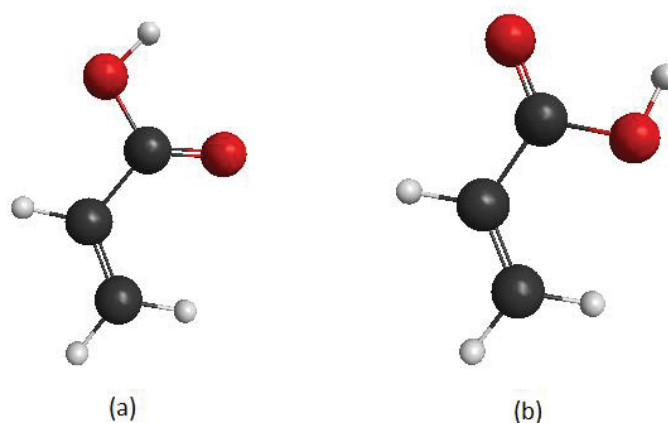


Figura (3.2) - Estrutura molecular dos monômeros de ácido acrílico (a) *s-cis* e (b) *s-trans*.

Com base nestas estruturas para os monômeros de ácido acrílico, foram feitos os cálculos de otimização de geometria para os dímeros de ácido acrílico usando o mesmo método usado no caso dos monômeros. As geometrias calculadas para os dímeros são apresentadas na Figura (3.3):

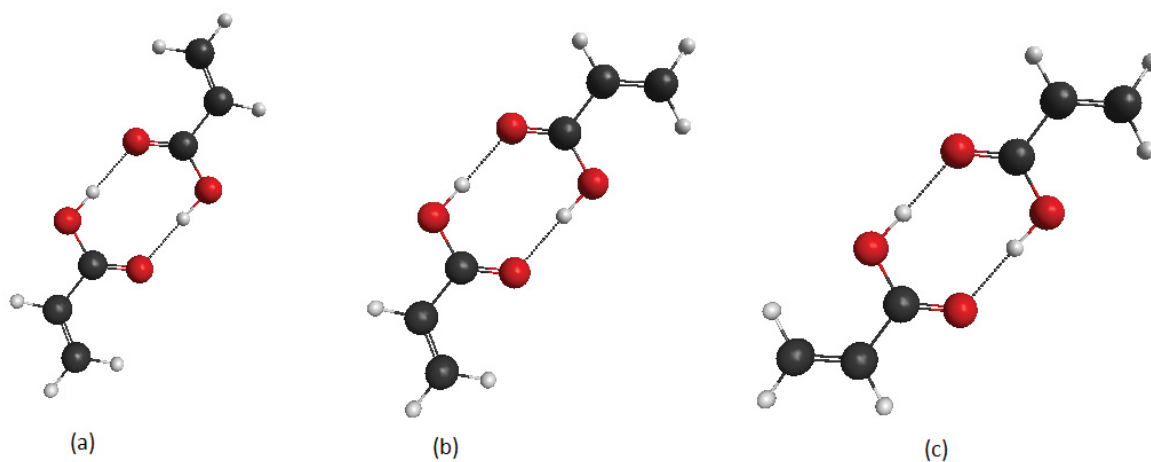


Figura (3.3) – Estrutura molecular dos dímeros de ácido acrílico (a) *cis-cis*, (b) *cis-trans* e (c) *trans-trans*.

Foram feitos dois cálculos distintos das estruturas eletrônicas dos monômeros e dos dímeros do ácido acrílico. Em um destes cálculos foram usados os pseudopotenciais de BHS com a base *5d5p3d* para os átomos de carbono e oxigênio, e a base *4s/3s1p* para os átomos de hidrogênio como forma de descrever as estruturas eletrônicas de ambas as conformações do ácido acrílico a serem usadas nos cálculos de espalhamento. Os expoentes das bases usadas se encontram na Tabela (3.2) e na Tabela (3.3):

Tipo de Gaussiana	Expoentes do Carbono	Expoentes do Oxigênio
s	12,49628	16,05878
s	2,470286	5,920242
s	0,614028	1,034907
s	0,184028	0,316843
s	0,039982	0,065203
p	5,228869	10,14127
p	1,592058	2,783023
p	0,568612	0,841010
p	0,210326	0,232940
p	0,072250	0,052211
d	1,794795	1,698024
d	0,420257	0,455259
d	0,101114	0,146894

Tabela (3.2) – Base *5d5p3d* usada para os átomos de carbono e oxigênio nos cálculos de espalhamento.

Tipo de Gaussiana	Expoentes do Hidrogênio	Coefficientes
s	13,3615	0,130844
s	2,0133	0,921539
s	0,4538	1,0
s	0,1233	1,0
p	0,7500	1,0

Tabela (3.3) - Base *4s/3s1p* usada para os átomos de hidrogênio nos cálculos de espalhamento.

No outro cálculo foi usado o programa GAMESS [51] com a base 6-31G\* para que se pudesse utilizar uma das leis de escala propostas por Staley e Strnad [56], apresentada na equação (3.2.1), e fosse possível obter uma estimativa para a posição das ressonâncias  $\pi^*$ :

$$VAE = -1,4298 + 0,64795 \times VOE \quad (3.2.1)$$

Ambas as conformações do ácido acrílico e a conformação cis-trans do dímero de ácido acrílico pertencem ao grupo de simetria  $C_s$ , de forma a existirem duas simetrias ( $A'$  e  $A''$ ). As conformações cis-cis e trans-trans do dímero de ácido

acrílico pertencem ao grupo de simetria  $C_{2h}$ , de forma a existirem quatro simetrias ( $A_g$ ,  $A_u$ ,  $B_g$  e  $B_u$ ). Como será mostrado nas próximas seções, nas simetrias  $A''$ ,  $A_u$  e  $B_g$  se encontram as ressonâncias de forma, enquanto que nas simetrias  $A'$ ,  $A_g$  e  $B_u$  há uma forte influência do espalhamento de fundo<sup>23</sup>.

Os cálculos na aproximação SEP foram feitos somente para os monômeros de ácido acrílico. Utilizaram-se orbitais virtuais melhorados (IVO's) como orbitais de partícula e de espalhamento nos cálculos para as seções de choque, sendo consideradas somente excitações virtuais simples da molécula alvo.

Para a simetria  $A'$  dos monômeros de ácido acrílico a polarização considerou as excitações simples com acoplamento singleto e tripleto entre os orbitais de valência e os IVO's com energia menor do que 0.63 hartrees. Estes mesmos IVO's foram usados como orbitais de espalhamento. As configurações foram escolhidas de forma que a simetria<sup>24</sup> entre a excitação e o orbital de espalhamento correspondesse à simetria  $A'$  do sistema. Vale ressaltar que os critérios usados na construção deste espaço de configurações foram feitos com o propósito de maximizar da melhor maneira possível o número de configurações a serem usadas no cálculo de espalhamento, algo importante quando se tratando do espalhamento de fundo [78, 79].

Para a simetria  $A''$  dos monômeros de ácido acrílico as polarizações feitas consideraram todas as excitações simples com acoplamento somente singleto ou acoplamento singleto e tripleto entre os orbitais de valência e todos os IVO's. Diferentes quantidades de IVO's da simetria  $A''$  foram usadas como orbitais de espalhamento para a realização de diferentes cálculos. As configurações foram escolhidas de forma que a simetria entre a excitação e o orbital de espalhamento correspondesse à simetria  $A''$  do sistema.

---

<sup>23</sup> Espalhamento de fundo é o espalhamento que não envolve a formação de uma ressonância entre o elétron incidente e a molécula alvo.

<sup>24</sup> Esta simetria pode ser calculada pelo produto da simetria da excitação (para o grupo de simetria  $C_s$ , caso a excitação seja entre orbitais de mesma simetria, a excitação terá simetria  $A'$ , caso contrário terá simetria  $A''$ ) e da simetria do orbital de espalhamento.



Os números totais de configurações usadas nos cálculos da aproximação SEP de cada simetria do ácido acrílico estão indicados na Tabela (3.4):

Simetria	Número de Configurações (Acoplamento) - Denominação
$A'$	13987 (S+T)
$A''$	3230 (S) – SEP1
$A''$	6392 (S+T) – SEP2
$A''$	14339 (S) – SEP3
$A''$	11165 (S) – SEP4

Tabela (3.4) - Número de configurações usadas em diferentes cálculos SEP de cada simetria do ácido acrílico.

Nos cálculos SEP1 e SEP2 foram usados os dois primeiros IVO's da simetria  $A''$  como orbitais de espalhamento. No cálculo SEP3 foram usados os nove primeiros IVO's da simetria  $A''$  como orbitais de espalhamento. No cálculo SEP4 foram usados os sete primeiros IVO's da simetria  $A''$  como orbitais de espalhamento.

O ácido acrílico na conformação s-cis (s-trans) apresenta um momento de dipolo de  $1.46 \pm 0.1$  D ( $2.02 \pm 0.05$  D) [75], cujo valor calculado foi de 1.88 D (2.68 D). Por essa razão, se torna necessário incluir os efeitos de longo alcance na seção de choque por meio do *Born-closure*, como descrito na seção (2.7), usando os momentos de dipolo calculados. Na Tabela (3.5) estão indicados os  $l_{SMC}$  usados em cada faixa de energia para cada conformação do ácido acrílico:

Ácido Acrílico		
Conformação	Faixa de Energia (eV)	$l_{SMC}$
<i>s-cis</i>	0,1 – 0,8	1
	0,9 – 2,2	2
	2,3 – 2,9	3
	3,0 – 3,7	4
	3,8 – 6,0	5
	6,1 – 7,5	6
	7,6 – 10,0	7
	11,0 – 15,0	8
<i>s-trans</i>	0,1 – 1,2	1
	1,3 – 2,3	2
	2,4 – 3,6	3
	3,7 – 5,5	4
	5,6 – 7,2	5
	7,3 – 9,0	6
	9,1 – 15,0	7

Tabela (3.5) –  $l_{SMC}$  usado em cada faixa de energia no *Born-closure* para o ácido acrílico *s-cis* e *s-trans*.

Vale ressaltar que de todas as conformações dos dímeros de ácido acrílico, somente a conformação *cis-trans* apresenta um momento de dipolo, calculado como sendo 1.20 D. Assim, espera-se que a seção de choque desta conformação em baixas energias seja consideravelmente mais intensa do que das outras conformações.

Cálculos de geometria e estruturas eletrônicas relativos ao etileno e o ácido fórmico *s-trans*, apresentados na Figura (3.4), utilizaram as mesmas bases e procedimentos que aqueles usados para os monômeros e dímeros de ácido acrílico. Estes cálculos consideraram o grupo de simetria  $D_{2h}$  do etileno e o grupo de simetria  $C_s$  do ácido fórmico. Com base em resultados já existentes para estas molécula, sabe-se que na simetria  $A''$  do ácido fórmico *s-trans* [80-88] e na simetria  $B_{2g}$  do etileno [89-94] se encontram as ressonâncias de forma destas moléculas.

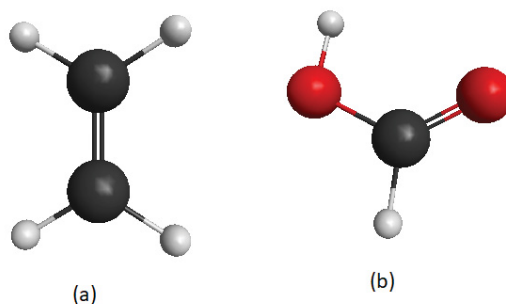


Figura (3.4) – Estrutura molecular do (a) etileno e do (b) ácido fórmico *s-trans*.

Na polarização em todas as simetrias das moléculas de etileno e ácido fórmico *s-trans* foram consideradas todas as excitações com acoplamento singlete e tripleto entre os orbitais de valência e todos os IVO's das moléculas. Todos estes IVO's foram usados como orbitais de espalhamento, exceto nas simetrias ressonantes  $B_{2g}$  do etileno e  $A''$  do ácido fórmico *s-trans* nas quais foi usado somente o primeiro IVO correspondente à simetria ressonante. As configurações foram escolhidas de forma que a simetria entre a excitação e o orbital de espalhamento correspondesse à simetria do sistema na qual estava se realizando o cálculo de espalhamento.

Na Tabela (3.6) e Tabela (3.7) estão indicados o número de configurações usados nos cálculos para a aproximação SEP de cada simetria do etileno e do ácido fórmico *s-trans*, respectivamente.

Simetria	Número de Configurações (Acoplamento)
$A_g$	6698 (S+T)
$A_u$	4946 (S+T)
$B_{1g}$	4946 (S+T)
$B_{1u}$	6695 (S+T)
$B_{2g}$	99 (S+T)
$B_{2u}$	6398 (S+T)
$B_{3g}$	6398 (S+T)
$B_{3u}$	5240 (S+T)

Tabela (3.6) – Número de configurações usadas no cálculo SEP de cada simetria do etileno.

Simetria	Número de Configurações (Acoplamento)
$A'$	10416 (S+T)
$A''$	624 (S+T)

Tabela (3.7) – Número de configurações usadas no cálculo SEP de cada simetria do ácido fórmico *s-trans*.

Como as seções de choque integrais do etileno e do ácido fórmico *s-trans* são feitas meramente para serem comparadas com as seções de choque integrais dos monômeros de ácido acrílico, não foi incluído *Born-closure* para a seção de choque do ácido fórmico *s-trans* neste capítulo.

### 3.3 Resultados e Discussão

Na Tabela (3.8) estão indicadas as estimativas obtidas com a lei de escala (3.2.1) para as duas primeiras ressonâncias  $\pi^*$  relativas aos orbitais LUMO<sup>25</sup> e LUMO+3 dos monômeros de ácido acrílico, representados na Figura (3.5):

Molécula	Orbital	VAE (eV)
Ácido Acrílico <i>s-cis</i>	LUMO	0,339
	LUMO+3	3,396
Ácido Acrílico <i>s-trans</i>	LUMO	0,312
	LUMO+3	3,403

Tabela (3.8) – Posições estimadas a partir da equação (3.2.1) para as ressonâncias de forma  $\pi^*$  do ácido acrílico *s-cis* e *s-trans*.

<sup>25</sup> Do inglês *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*.

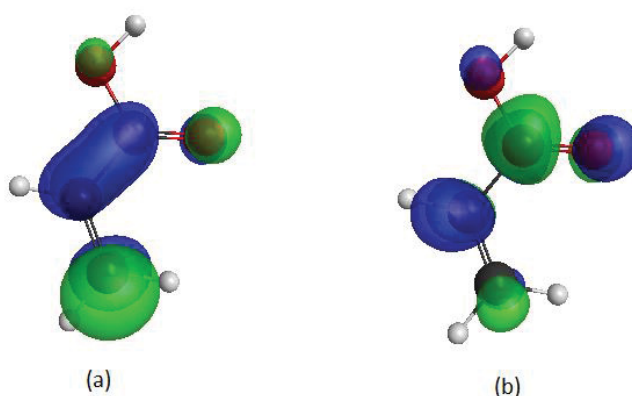


Figura (3.5) – (a) LUMO e (b) LUMO+3 do ácido acrílico *s-cis*. Estes LUMO's são praticamente os mesmos do ácido acrílico *s-trans*.

Por serem mais baratos de um ponto de vista computacional e possibilitarem a identificação de ressonâncias de forma nas seções de choque integrais, os cálculos feitos na aproximação SE para os monômeros de ácido acrílico foram realizados entre as energias 0,1 eV e 30,0 eV. Cálculos feitos na aproximação SEP para os monômeros de ácido acrílico foram realizados entre as energias 0,01 eV e 15,0 eV, região onde se identificaram as estruturas de interesse para o trabalho. Vale ressaltar que as “oscilações” na seções de choque integral em energias acima de 7,0 eV para a aproximação SEP surgem do fato de que canais inelásticos que deveriam estar abertos em torno desta energia são tratados como fechados no cálculo.

Na Figura (3.6) e Figura (3.7) são apresentadas as seções de choque integrais calculadas para as conformações *s-cis* e *s-trans* do ácido acrílico nas aproximações SE e SEP para as simetrias  $A'$  e  $A''$ .

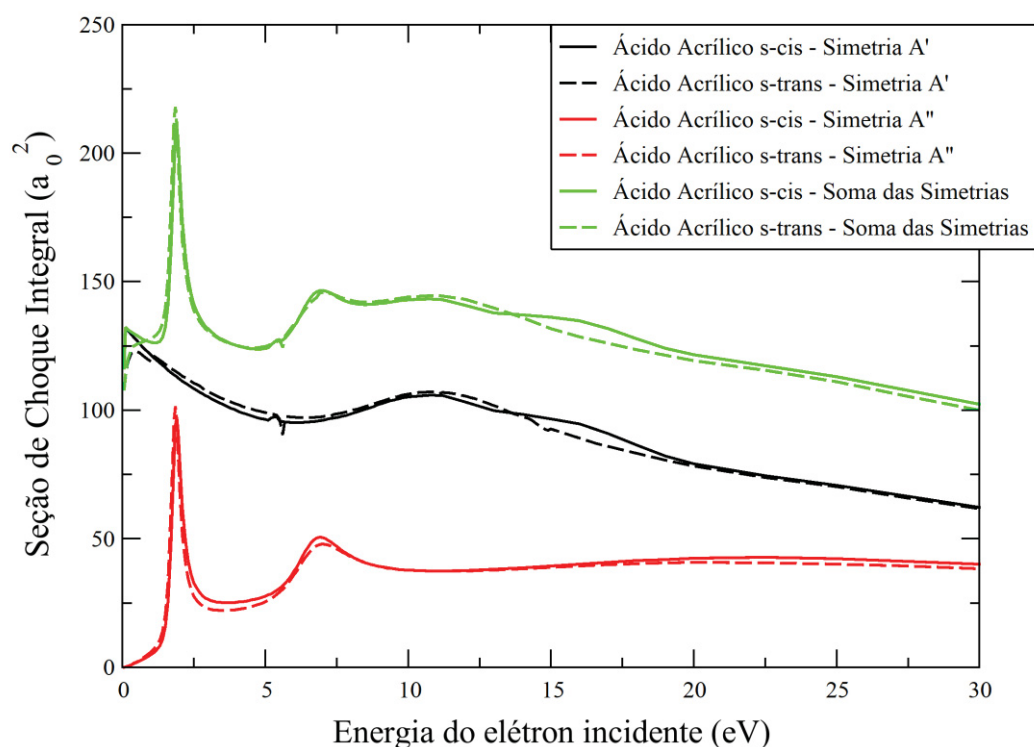


Figura (3.6) – Seção de choque integral por simetria do ácido acrílico *s-cis* e *s-trans* na aproximação SE.

Para os cálculos na aproximação SE da simetria  $A'$ , é possível identificar algumas estruturas largas em torno da energia 10,0 eV em ambas as conformações e em 15,0 eV na conformação *s-cis*, enquanto que na aproximação SEP é possível identificar uma estrutura larga em torno de 8,3 eV em ambas as conformações, que são associadas a ressonâncias  $\sigma^*$ .

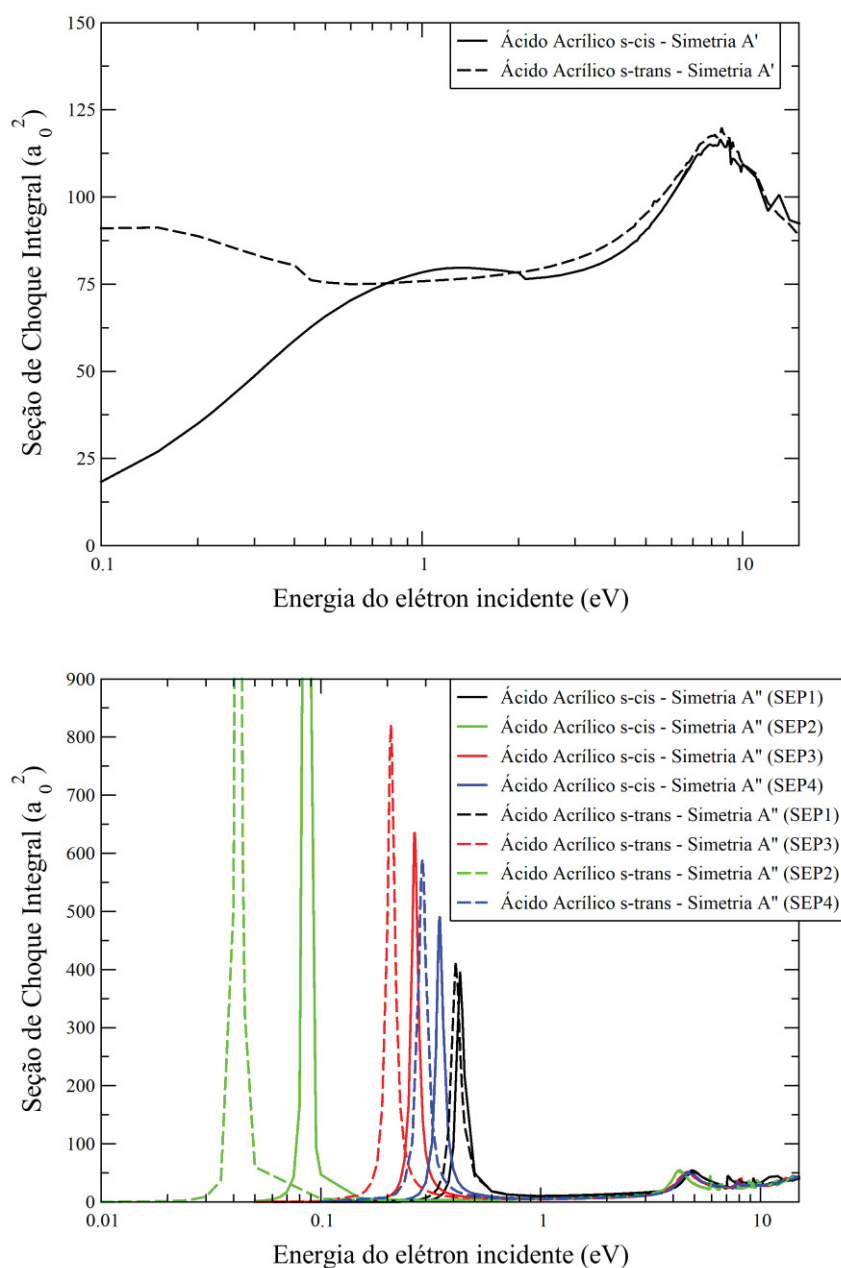


Figura (3.7) - Seção de choque integral da simetria A' (superior) e A'' (inferior) do ácido acrílico *s-cis* e *s-trans* na aproximação SEP.

As posições das ressonâncias  $\pi^*$  na simetria A'' calculadas na aproximação SE se encontram em torno das energias 1,9 eV e 6,9 eV em ambas as conformações do ácido acrílico. Nos cálculos SEP estas ressonâncias  $\pi^*$  passaram para as posições que estão indicadas na Tabela (3.9) para ambas as conformações nas diferentes polarizações usadas na simetria A'' dos monômeros do ácido acrílico:

Molécula	Cálculo	Posição das ressonâncias $\pi^*$ (eV)	
Ácido Acrílico <i>s-cis</i>	SEP1	0,43	4,94
Ácido Acrílico <i>s-trans</i>	SEP1	0,41	4,92
Ácido Acrílico <i>s-cis</i>	SEP2	0,08	4,32
Ácido Acrílico <i>s-trans</i>	SEP2	0,04	4,28
Ácido Acrílico <i>s-cis</i>	SEP3	0,27	4,62
Ácido Acrílico <i>s-trans</i>	SEP3	0,21	4,60
Ácido Acrílico <i>s-cis</i>	SEP4	0,35	4,74
Ácido Acrílico <i>s-trans</i>	SEP4	0,29	4,72

Tabela (3.9) – Comparação entre as posições das ressonâncias  $\pi^*$  obtidas a partir dos diferentes cálculos feitos na simetria *A* dos monômeros de ácido acrílico.

Comparando os resultados dos cálculos SEP na Tabela (3.9) com a estimativa obtida pela lei de escala de Staley e Strnad [56] na Tabela (3.8), percebe-se um bom acordo qualitativo entre os resultados, nos quais a primeira ressonância de ambas as conformações estão bem próximas uma da outra e a segunda ressonância de ambas as conformações estão praticamente na mesma posição.

Por mais que os resultados concordem qualitativamente uns com os outros, percebe-se que a segunda ressonância não está tão bem posicionada em relação ao esperado pela lei de escala, com pelo menos 0,9 eV de diferença para a segunda ressonância. Esta diferença entre os dados pode ser atribuída ao fato de que a lei de escala oferece somente uma estimativa para as posições das ressonâncias e ao fato de estar se lidando com duas ressonâncias em energias distintas na mesma simetria, impossibilitando o uso de uma polarização que descreva adequadamente as duas ressonâncias simultaneamente.

Por exemplo, por mais que o cálculo com SEP2 descreva razoavelmente bem a segunda ressonância de ambas as conformações do ácido acrílico, a primeira ressonância se encontra em uma energia consideravelmente mais baixa que o esperado pela lei de escala, estando supercorrelacionada com relação à esta.



Desta forma, optou-se por utilizar a polarização SEP4 para a simetria A" da molécula de ácido acrílico no decorrer deste trabalho, uma vez que esta polarização posiciona ambas as ressonâncias em melhor acordo com a lei de escala.

Como já comentado anteriormente, ambas as conformações do ácido acrílico apresentam um momento de dipolo, algo que foi incluído nos cálculos de espalhamento a partir do *Born-Closure*. Como pode ser visto na Figura (3.8), há uma diferença significativa de intensidade da seção de choque de espalhamento entre as conformações *s-cis* e *s-trans* do ácido acrílico a baixas energias nos cálculos de SEP com *Born-Closure*, em razão do momento de dipolo mais intenso da conformação *s-trans* do ácido acrílico.

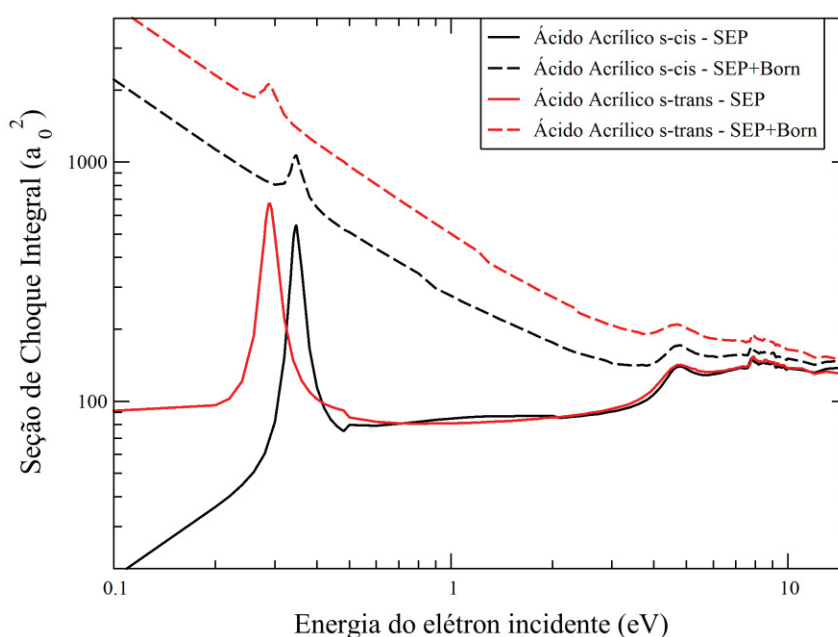


Figura (3.8) – Seção de choque integral na aproximação SEP com a inclusão de *Born-closure* do ácido acrílico *s-cis* e *s-trans*.

As seções de choque diferenciais de ambas as conformações do ácido acrílico nas aproximações SEP e SEP+Born são apresentadas na Figura (3.9). Nota-se uma diferença considerável na forma como os padrões oscilatórios se manifestam nas seções de choque diferencial das duas conformações do ácido acrílico. Vale comentar que estas diferenças nas seções de choque diferenciais

foram verificadas em resultados teóricos para outras moléculas, como no caso do ácido fórmico *s-trans* e *s-cis* [88].

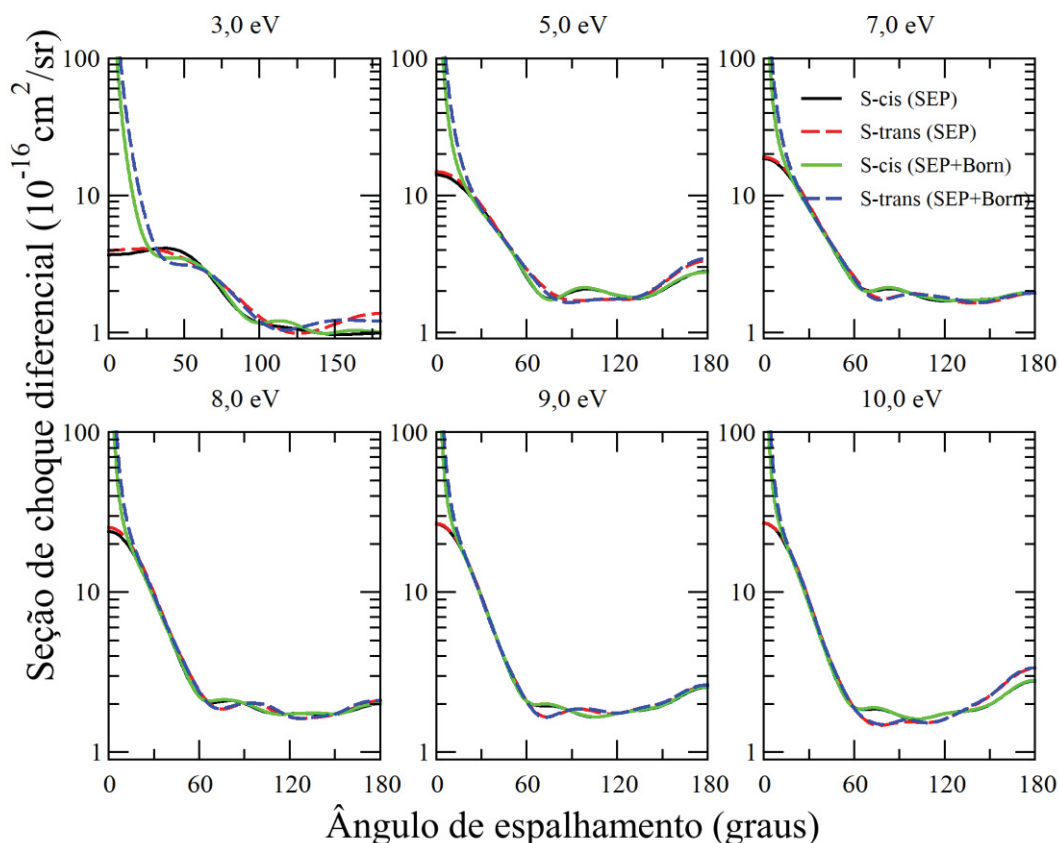


Figura (3.9) – Seção de choque diferencial do ácido acrílico *s-cis* e *s-trans* nas aproximações SEP e SEP+Born para algumas energias.

Na conformação *s-cis* do ácido acrílico é possível identificar<sup>26</sup> um padrão de onda *d* nas energias de 3,0 eV e 5,0 eV, e um padrão de onda *f* nas energias de 7,0 eV á 10,0 eV. Na conformação *s-trans* do ácido acrílico é possível identificar um padrão de onda *p* na energia de 3,0 eV, um padrão de onda *d* nas energias de 5,0

<sup>26</sup> É possível relacionar os padrões oscilatórios das seções de choque diferenciais com o momento angular  $l$  dominante nas energias de interesse em virtude da relação existente entre a amplitude de espalhamento (e assim, entre as seções de choque diferenciais e integrais) com os polinômios de Legendre  $P_l(x)$ , algo que pode ser mostrado por meio de uma expansão em ondas parciais [52].

eV à 8,0 eV, e um princípio de onda  $f$  nas energia de 9,0 eV à 10,0 eV. Vale ressaltar que a intensidade das seções de choque diferenciais a baixos ângulos da conformação *s-trans* do ácido acrílico é maior que da conformação *s-cis* do ácido acrílico, novamente em virtude do momento de dipolo mais intenso da conformação *s-trans* do ácido acrílico.

### 3.3.1 Comparação com os dados Experimentais

Com as seções de choque calculadas se torna possível fazer uma comparação com os dados experimentais de DEA para o ácido acrílico. Pode-se a princípio associar as ressonâncias de forma calculadas com as estruturas detectadas experimentalmente da seguinte forma: a primeira ressonância de forma  $\pi^*$ , localizada em 0,35 (0,29) eV nos cálculos SEP para o ácido acrílico *s-cis* (*s-trans*), com a estrutura em 0,63 eV, a segunda ressonância de forma  $\pi^*$ , localizada em 4,74 (4,72) eV nos cálculos SEP em ambas as conformações do ácido acrílico, com a estrutura em 3,07 eV. As estruturas em 3,49 e 5,85 eV estão acima do *threshold* de abertura do primeiro estado excitado do ácido acrílico, na energia de 3,3 eV (valor obtido a partir de um cálculo *Full Single CI*), podendo estar associados à processos inelásticos, como por exemplo à ressonâncias de caroço excitado ou de Feshbach.

No entanto, uma rápida análise relativa à simetria dos fragmentos gerados na estrutura em 0,63 eV revela que estes fragmentos (íon negativo  $C_2H_3COO^-$  de camada fechada e o átomo de hidrogênio) tem uma simetria  $A'$ , algo que impossibilita a formação destes fragmentos a partir de uma ressonância  $\pi^*$  nesta geometria molecular uma vez que geraria um íon negativo de simetria  $A''$ . É interessante neste momento ressaltar uma situação semelhante no DEA do ácido fórmico.

No caso do ácido fórmico há uma diferença significativa entre a posição esperada para a ressonância obtida por cálculos de seção de choque (no caso, uma ressonância  $\pi^*$ ) [80,81] e medida por experimentos de espectroscopia de transmissão eletrônica (em torno de 1,9 eV) [82], e aquela medida em experimentos

de DEA (em torno de 1,3 eV) [83]. Além do mais, há uma questão de simetria dos fragmentos gerados (que tem simetria  $A'$ ) no DEA do ácido fórmico que também impede o processo de estar associado à ressonância  $\pi^*$  do ácido fórmico em sua geometria planar.

Duas explicações foram propostas para explicar a DEA do ácido fórmico. Rescigno *et al.* [84] associa esta fragmentação à uma quebra de simetria da molécula de ácido fórmico decorrente do estado iônico negativo formado pela ressonância  $\pi^*$ , que por sua vez associam à outro estado que efetivamente levaria à fragmentação. Gallup *et al.* [85] propõem que esta fragmentação esteja relacionada à uma larga ressonância  $\sigma^*$ , que excita certos modos vibracionais do ácido fórmico, levando à sua fragmentação. Resultados experimentais obtidos por Janeckova *et al.* [86] indicam que o mecanismo mais compatível com os dados coletados é o proposto por Gallup *et al.*

No caso do ácido acrílico não foram identificados estudos como o feito por Janeckova *et al.* Em virtude das semelhanças existentes entre a DEA do ácido acrílico na energia de 0,63 eV com o DEA do ácido fórmico na energia de 1,3 eV (fragmentação ocorrer no “mesmo” hidrogênio, não estar relacionado à uma ressonância  $\pi^*$  na geometria planar, o fato do ácido acrílico conter o grupo carboxílico), este trabalho irá somente indicar que o processo de DEA do ácido acrílico na energia de 0,63 eV muito possivelmente está relacionado à uma das explicações propostas por Rescigno *et al.* e Gallup *et al.*

### 3.3.2 Comparação com o Etileno e o Ácido Fórmico

Como já tratado nas seções anteriores, a molécula de ácido acrílico pode ser entendida como um grupo vinil ligado a um grupo carboxílico. Desta forma, é interessante comparar a seção de choque do ácido acrílico com as seções de choque do etileno e do ácido fórmico *s-trans*.

Revisando a literatura, é possível verificar que há uma quantidade razoável de dados experimentais e teóricos já existentes sobre as seções de choque do etileno

[89-94] e do ácido fórmico [80-88]. A partir destes dados é possível identificar a existência de uma ressonância  $\pi^*$  no etileno (em torno de 1,8 eV) e no ácido fórmico (em torno de 1,9 eV), e uma larga estrutura associada à ressonâncias  $\sigma^*$  no etileno (em torno de 7,5 eV).

Estes resultados são um tanto interessantes quando comparados à molécula de ácido acrílico, que apresenta duas ressonâncias  $\pi^*$ , respectivamente localizadas em uma energia menor (em torno de 0,29-0,35 eV) e maior (em torno de 4,7 eV) que as identificadas no etileno e no ácido fórmico. A Figura (3.10) compara a seção de choque integral de ambas as conformações do ácido acrílico, do etileno e do ácido fórmico *s-trans* na aproximação SE e SEP.

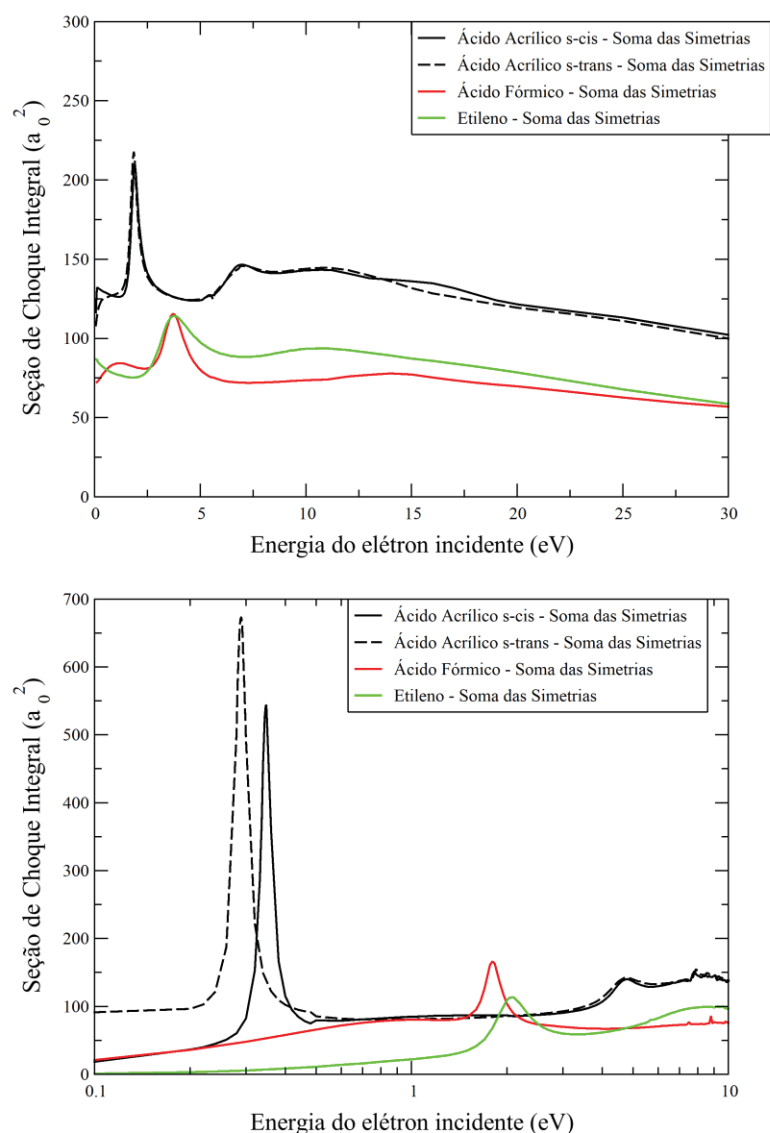


Figura (3.10) – Comparação entre as seções de choque integrais do etileno, do ácido fórmico *s-trans*, e do ácido acrílico *s-cis* e *s-trans* na aproximação SE (superior) e SEP (inferior).

Também se percebe certa semelhança na posição das estruturas largas entre as energias 10,0 eV e 20,0 eV associadas à ressonâncias  $\sigma^*$  na aproximação SE, e às estruturas largas associadas à ressonâncias  $\sigma^*$  a partir da energia de 6,0 eV na aproximação SEP. Ambos estes fatos apontam para uma possível interação entre o grupo vinil e o grupo carboxílico em cada conformação do ácido acrílico de forma a gerar as estruturas identificadas.

A forma pela qual as ressonâncias  $\pi^*$  (associadas a orbitais moleculares das moléculas em questão) do etileno e do ácido fórmico se “dividem” no ácido acrílico lembra o que é descrito em moléculas diatômicas pela teoria do orbital molecular [93] quando dois orbitais atômicos de energias próximas se combinam simetricamente e antissimetricamente para gerar um orbital molecular ligante com energia menor que os orbitais atômicos originais e um orbital molecular antiligante com energia maior que os orbitais atômicos originais.

Dentro desta ideia, orbitais associados ao grupo vinil e ao grupo carboxílico parecem se combinar no ácido acrílico, gerando um orbital de caráter ligante e antiligante entre os dois grupos. Para verificar esta ideia, compararam-se os orbitais associados às ressonâncias  $\pi^*$  de cada uma das três moléculas, o orbital LUMO do ácido fórmico e do etileno, e os orbitais LUMO e LUMO+3 no ácido acrílico.

Como pode ser visto na Figura (3.11), os orbitais LUMO do etileno e do ácido fórmico parecem se combinar simetricamente e antissimetricamente, respectivamente, nos orbitais LUMO e LUMO+3 da molécula de ácido acrílico.

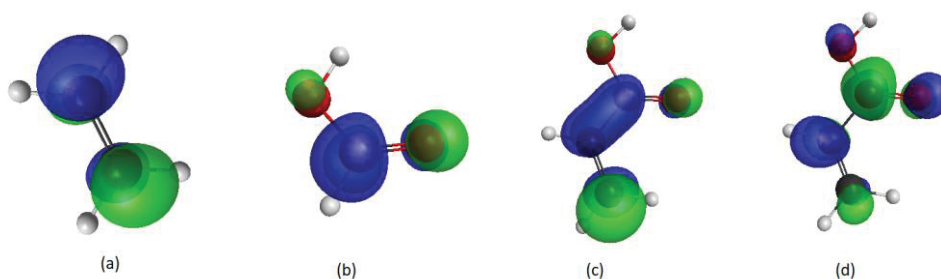


Figura (3.11) – LUMO (a) do etileno, (b) do ácido fórmico e (c) do ácido acrílico, e LUMO+3 (d) do ácido acrílico.

Dessa forma, é possível afirmar que a diferença entre as posições das ressonâncias  $\pi^*$  do etileno e do ácido fórmico com as do ácido acrílico pode ser explicada como sendo resultado direto da combinação dos orbitais associados às ressonâncias  $\pi^*$  do etileno e do ácido fórmico na molécula de ácido acrílico por meio da interação entre o grupo vinil e o grupo carboxílico.

Infelizmente não é possível fazer uma análise semelhante no caso das estruturas largas associadas às ressonâncias  $\sigma^*$  pelo fato de não ser possível rastrear quais as estruturas eletrônicas relativas a estas ressonâncias  $\sigma^*$  ou quais seriam as mais significantes para caracterizar as estruturas largas. De qualquer modo, é possível verificar certa semelhança entre as estruturas largas associadas às ressonâncias  $\sigma^*$  das moléculas.

### **3.3.3 Dímeros de Ácido Acrílico**

Na Tabela (3.10) estão indicadas as estimativas obtidas com a lei de escala (3.2.1) para as quatro primeiras ressonâncias  $\pi^*$  relativas aos orbitais LUMO, LUMO+1, LUMO+4 e LUMO+5 dos dímeros de ácido acrílico, representados na Figura (3.12).

Molécula	Orbital	VAE (eV)
Dímero Ácido Acrílico <i>cis-cis</i>	LUMO	0,291
	LUMO+1	0,333
	LUMO+4	3,322
	LUMO+5	3,375
Dímero Ácido Acrílico <i>cis-trans</i>	LUMO	0,282
	LUMO+1	0,326
	LUMO+4	3,322
	LUMO+5	3,378
Dímero Ácido Acrílico <i>trans-trans</i>	LUMO	0,279
	LUMO+1	0,319
	LUMO+4	3,327
	LUMO+5	3,385

Tabela (3.10) - Posições estimadas a partir da equação (3.2.1) para as ressonâncias de forma  $\pi^*$  dos dímeros de ácido acrílico *cis-cis*, *cis-trans* e *trans-trans*.

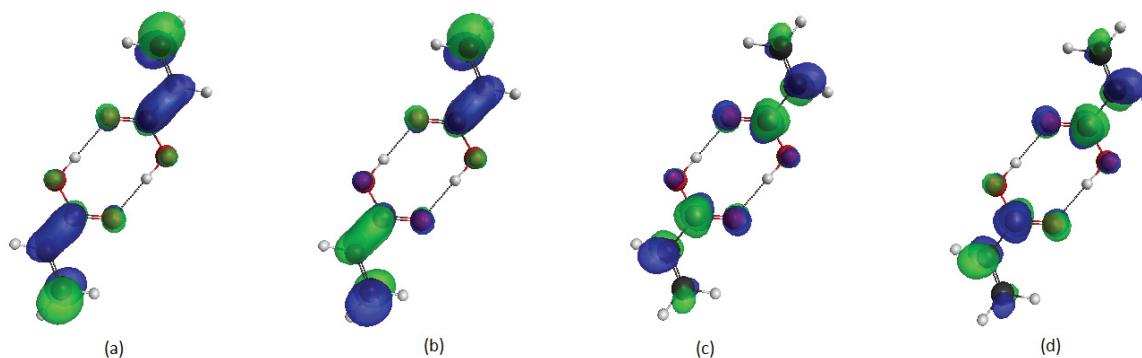


Figura (3.12) - (a) LUMO, (b) LUMO+1, (c) LUMO+4 e (d) LUMO+5 do dímero de ácido acrílico *cis-cis*. Estes LUMO's são praticamente os mesmos nas outras conformações dos dímeros de ácido acrílico.

Como já comentado, os cálculos de espalhamento elástico de elétrons foram feitos na aproximação SE das simetrias ressonantes das conformações do dímero de ácido acrílico. Da Figura (3.13) até a Figura (3.15) são apresentadas as seções de choque integrais na aproximação SE das simetrias ressonantes de cada conformação do dímero de ácido acrílico:



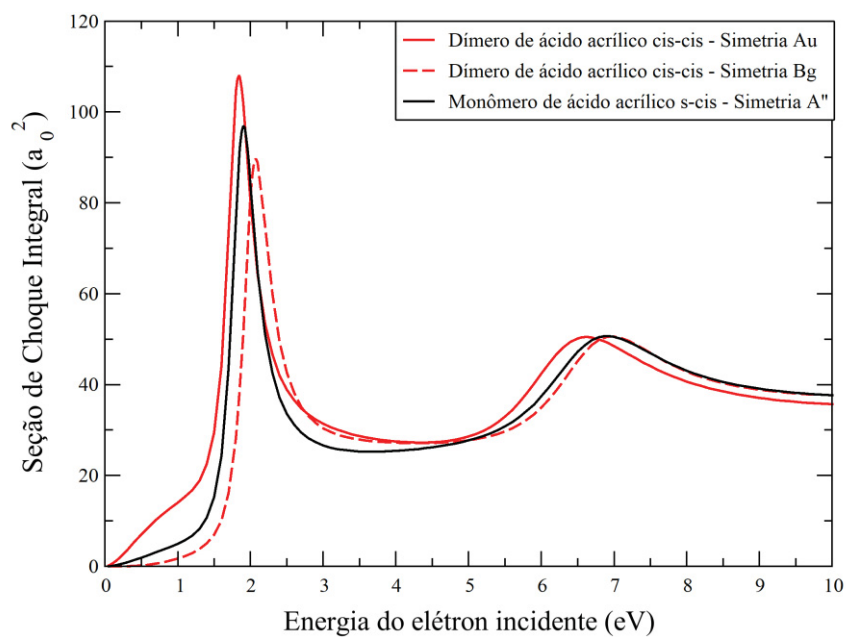


Figura (3.13) – Seção de choque integral na aproximação SE das simetrias ressonantes do dímero de ácido acrílico *cis-cis*.

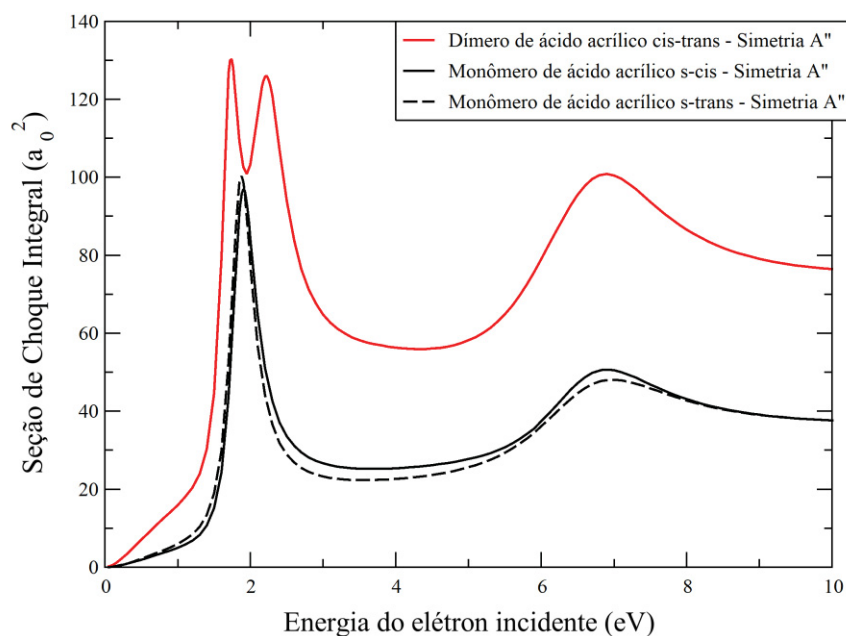


Figura (3.14) – Seção de choque integral na aproximação SE das simetrias ressonantes do dímero de ácido acrílico *cis-trans*.

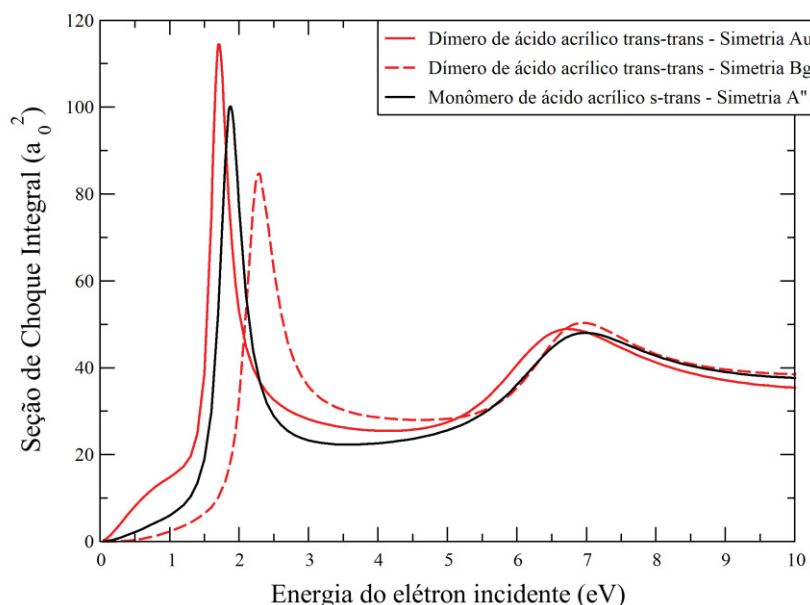


Figura (3.15) – Seção de choque integral na aproximação SE das simetrias ressonantes do dímero de ácido acrílico *trans-trans*.

As seções de choque exibem o comportamento esperado pela lei de escala, indicado na Tabela (3.10), apresentando duas ressonâncias próximas uma da outra à baixas energias e outras duas ressonâncias próximas uma da outra à energias mais altas.

O comportamento apresentado por estas ressonâncias é semelhante aquele verificado entre o grupo vinil e o grupo carboxílico no ácido acrílico. Comparando os LUMO das simetrias ressonantes dos monômeros e dos dímeros de ácido acrílico, respectivamente apresentados na Figura (3.5) e Figura (3.12), percebe-se que este comportamento também decorre da combinação simétrica e antissimétrica entre os orbitais LUMO (formando os orbitais LUMO e LUMO+1 nos dímeros) e LUMO+3 (formando os orbitais LUMO+4 e LUMO+5 nos dímeros) das conformações do monômero de ácido acrílico.

### 3.4 Considerações Finais

Foram identificadas três estruturas ressonantes nas seções de choque integrais dos monômeros de ácido acrílico, duas ressonâncias  $\pi^*$  localizadas em torno de 0,29-0,35 eV e 4,7 eV e uma estrutura larga associada à ressonâncias  $\sigma^*$  em torno de 8,3 eV. Também foi feita uma associação entre estas ressonâncias com resultados experimentais de DEA [28].

Também foi possível mostrar que as ressonâncias  $\pi^*$  identificadas nos monômeros e nos dímeros de ácido acrílico surgem em razão da combinação linear de estados  $\pi^*$  de seus constituintes, o etileno e o ácido fórmico no caso do ácido acrílico, e as conformações *s-cis* e *s-trans* do ácido acrílico no caso dos dímeros de ácido acrílico.

## Capítulo 4

### Equivalentes Metiladas do Ácido Acrílico

#### 4.1 Introdução

As equivalentes metiladas do ácido acrílico estudadas neste trabalho são as moléculas de ácido crotonico trans [96,97], ácido metacrílico [98,99] e acrilato de metila [100-104] nas conformações *s-cis* (a conformação mais estável do ácido crotonico e do acrilato de metila) e *s-trans* (a conformação mais estável do ácido metacrílico), indicadas na Figura (4.1), todas pertencentes ao grupo de simetria  $C_s$ . Como no caso do ácido acrílico, estas moléculas encontram várias aplicações associadas à polimerização de plasmas.

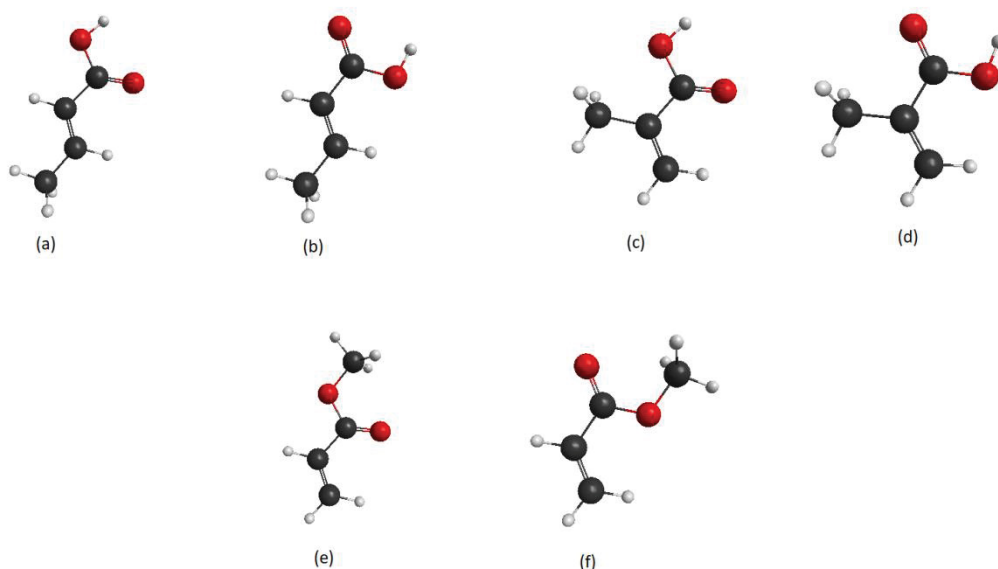


Figura (4.1) – Estruturas moleculares das moléculas de ácido crotonico trans (a) *s-cis* e (b) *s-trans*, de ácido metacrílico (c) *s-cis* e (d) *s-trans*, e de acrilato de metila (e) *s-cis* e (f) *s-trans*.

Infelizmente não foram encontrados dados experimentais ou teóricos que pudessem fornecer informações relativas às seções de choque das equivalentes metiladas do ácido acrílico, de forma que neste trabalho irá se propor a seção de choque de espalhamento elástico de elétrons por estas moléculas. As únicas informações que serviram como guia para os cálculos serão os resultados obtidos para os monômeros de ácido acrílico e a lei de escala (3.2.1).

Como já descrito em outros trabalhos [35-39], a metilação de uma molécula tem efeitos significativos na seção de choque integral (posição das ressonâncias, largura das ressonâncias) e na seção de choque diferencial (padrão de oscilação). Com base nestes estudos, também irá se explorar os efeitos da metilação na seção de choque do ácido acrílico.

## 4.2 Procedimentos Computacionais

Os cálculos de otimização de geometrias e de estruturas eletrônicas apresentados neste capítulo serão feitos usando as mesmas bases e procedimentos apresentados na Seção (3.1). Isto é feito para que se possa fazer uma comparação entre as seções de choque calculadas para o ácido acrílico e suas equivalentes metiladas.

Assim como no caso do ácido acrílico, na simetria  $A''$  das equivalentes metiladas se encontram as ressonâncias de forma, enquanto que na simetria  $A'$  tem uma forte influência do espalhamento de fundo.

Para a simetria  $A'$ , a polarização considerou as excitações simples com acoplamento singleto e tripleto entre os orbitais de valência e os IVO's com energia menor do que 0,51 hartrees. Estes mesmos IVO's foram usados como orbitais de espalhamento. As configurações foram escolhidas de forma que a simetria entre a excitação e o orbital de espalhamento correspondesse à simetria  $A'$  do sistema.

Para a simetria  $A''$  as polarizações feitas consideraram todas as excitações simples com acoplamento somente singleto entre os orbitais de valência e todos os IVO's. Os primeiros sete IVO's da simetria  $A''$  foram usados como orbitais de

espalhamento. As configurações foram escolhidas de forma que a simetria entre a excitação e o orbital de espalhamento correspondesse à simetria  $A''$  do sistema.

Nas equivalentes metiladas do ácido acrílico o número de configurações usadas na simetria  $A'$  foi de 15476 (S+T), enquanto que na simetria  $A''$  foi de 16375 (S). O cálculo SEP4 apresentado no capítulo será usado para realizar a análise dos efeitos da metilação nas seções de choque.

Todas as equivalentes metiladas do ácido acrílico apresentam um momento de dipolo, indicados na Tabela (4.1). Por essa razão, se torna necessário incluir os efeitos de longo alcance na seção de choque por meio do *Born-closure*, como descrito na seção (2.7), usando os momentos de dipolo calculados. Na Tabela (4.2) até a Tabela (4.4) estão indicados os  $l_{SMC}$  usados em cada faixa de energia para cada equivalente metilada do ácido acrílico:

Molécula e Conformação	Momento de Dipolo calculado (D)	Momento de Dipolo da literatura existente (D)
Ácido Crotônico trans <i>s-cis</i>	2,39	1,96 [96]
Ácido Crotônico trans <i>s-trans</i>	3,35	2,90 [96]
Ácido Metacrílico <i>s-cis</i>	2,11	2,04 [99]
Ácido Metacrílico <i>s-trans</i>	2,19	2,14 [99]
Acrilato de Metila <i>s-cis</i>	1,70	1,65 [104]
Acrilato de Metila <i>s-trans</i>	2,62	2,55 [104]

Tabela (4.1) – Momentos de dipolo calculados e disponíveis de outras fontes para as equivalentes metiladas.

Ácido Crônico trans		
Conformação	Faixa de Energia (eV)	$l_{SMC}$
<i>s-cis</i>	0,1 – 0,6	1
	0,7 – 1,6	2
	1,7 – 2,4	3
	2,5 – 3,0	4
	3,1 – 4,4	5
	4,5 – 5,0	6
	5,1 – 7,0	7
	7,1 – 8,0	8
	8,1 – 10,0	9
	11,0 – 15,0	10
<i>s-trans</i>	0,1 – 0,5	1
	0,6 – 2,0	2
	2,1 – 2,2	3
	2,3 – 3,1	4
	3,2 – 5,3	5
	5,4 – 6,0	6
	6,1 – 6,9	7
	7,0 – 8,0	8
	8,1 – 8,6	9
	8,7 – 15,0	10

Tabela (4.2) –  $l_{SMC}$  usado em cada faixa de energia no *Born-closure* para o ácido crônico trans *s-cis* e *s-trans*

Ácido Metacrílico		
Conformação	Faixa de Energia (eV)	$l_{SMC}$
<i>s-cis</i>	0,1 – 0,3	1
	0,4 – 1,5	2
	1,6 – 2,8	3
	2,9 – 3,9	4
	4,0 – 6,0	5
	6,1 – 7,5	6
	7,6 – 8,0	7
	8,1 – 8,5	8
	8,6 – 10,0	9
	11,0 – 15,0	10
<i>s-trans</i>	0,1 – 0,7	1
	0,8 – 1,6	2
	1,7 – 2,9	3
	3,0 – 3,6	4
	3,7 – 5,1	5
	5,2 – 8,0	6
	8,1 – 8,5	7
	8,6 – 9,3	8
	9,4 – 10,0	9
	11,0 – 15,0	10

Tabela (4.3) –  $l_{SMC}$  usado em cada faixa de energia no *Born-closure* para o ácido metacrílico *s-cis* e *s-trans*



Acrilato de Metila		
Conformação	Faixa de Energia (eV)	$l_{SMC}$
<i>s-cis</i>	0,1 – 0,5	1
	0,6 – 1,4	2
	1,5 – 2,2	3
	2,3 – 3,1	4
	3,2 – 4,0	5
	4,1 – 5,2	6
	5,3 – 6,7	7
	6,8 – 7,5	8
	7,6 – 8,4	9
	8,5 – 15,0	10
<i>s-trans</i>	0,1 – 0,4	1
	0,5 – 1,5	2
	1,6 – 2,2	3
	2,3 – 3,5	4
	3,6 – 4,7	5
	4,8 – 5,4	6
	5,5 – 6,9	7
	7,0 – 7,8	8
	7,9 – 8,4	9
	8,5 – 15,0	10

Tabela (4.4) –  $l_{SMC}$  usado em cada faixa de energia no *Born-closure* para o acrilato de metila *s-cis* e *s-trans*

### 4.3 Resultados e Discussão

Nesta seção são apresentados os resultados relativos a cada equivalente metilada do ácido acrílico individualmente, para no final da seção serem comparadas

juntamente com o monômero de ácido acrílico, possibilitando uma discussão acerca dos efeitos da metilação no ácido acrílico.

Os cálculos feitos na aproximação SE e SEP foram realizados entre as energias de 0,1 eV e 15,0 eV. Com relação às estimativas previstas pela lei de escala na equação (3.2.1), a Tabela (4.5) identifica as posições previstas para as duas primeiras ressonâncias  $\pi^*$  das equivalentes metiladas do ácido acrílico e a Figura (4.2) mostra os orbitais associados a cada ressonância.

Molécula	Orbital	VAE (eV)
Ácido Crotônico trans <i>s-cis</i>	LUMO	0,49
	LUMO+4	3,51
Ácido Crotônico trans <i>s-trans</i>	LUMO	0,46
	LUMO+4	3,51
Ácido Metacrílico <i>s-cis</i>	LUMO	0,46
	LUMO+3	3,14
Ácido Metacrílico <i>s-trans</i>	LUMO	0,42
	LUMO+3	3,19
Acrilato de Metila <i>s-cis</i>	LUMO	0,43
	LUMO+3	3,38
Acrilato de Metila <i>s-trans</i>	LUMO	0,41
	LUMO+3	3,37

Tabela (4.5) - Posições estimadas para as ressonâncias de forma  $\pi^*$  das equivalentes metiladas do ácido acrílico partir da equação (3.2.1).

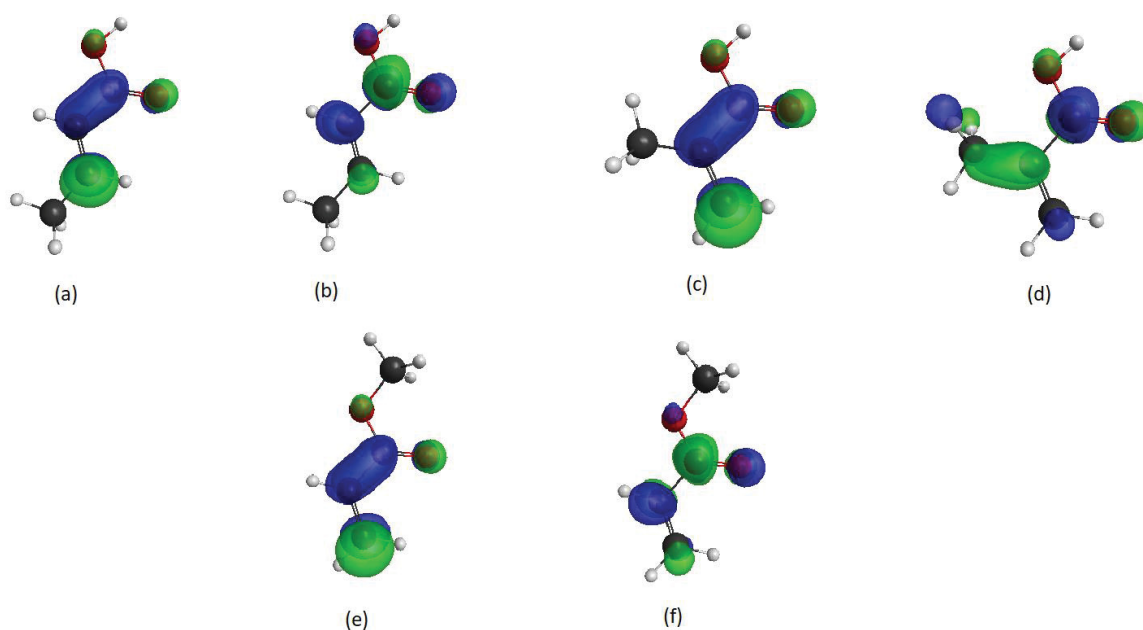


Figura (4.2) – LUMO (a) e LUMO+4 do ácido crôtonico trans *s-cis*, LUMO (c) e LUMO+3 (d) do ácido metacrílico *s-cis*, LUMO (e) e LUMO+3 (f) do acrilato de metila *s-cis*. Estes LUMO's são praticamente os mesmos das correspondentes *s-trans*.

### 4.3.1 Ácido Crotônico

Na Figura (4.3) são apresentadas as seções de choque integrais calculadas para as conformações *s-cis* e *s-trans* da molécula de ácido crotônico trans nas aproximações SE e SEP para as simetrias  $A'$  e  $A''$ .

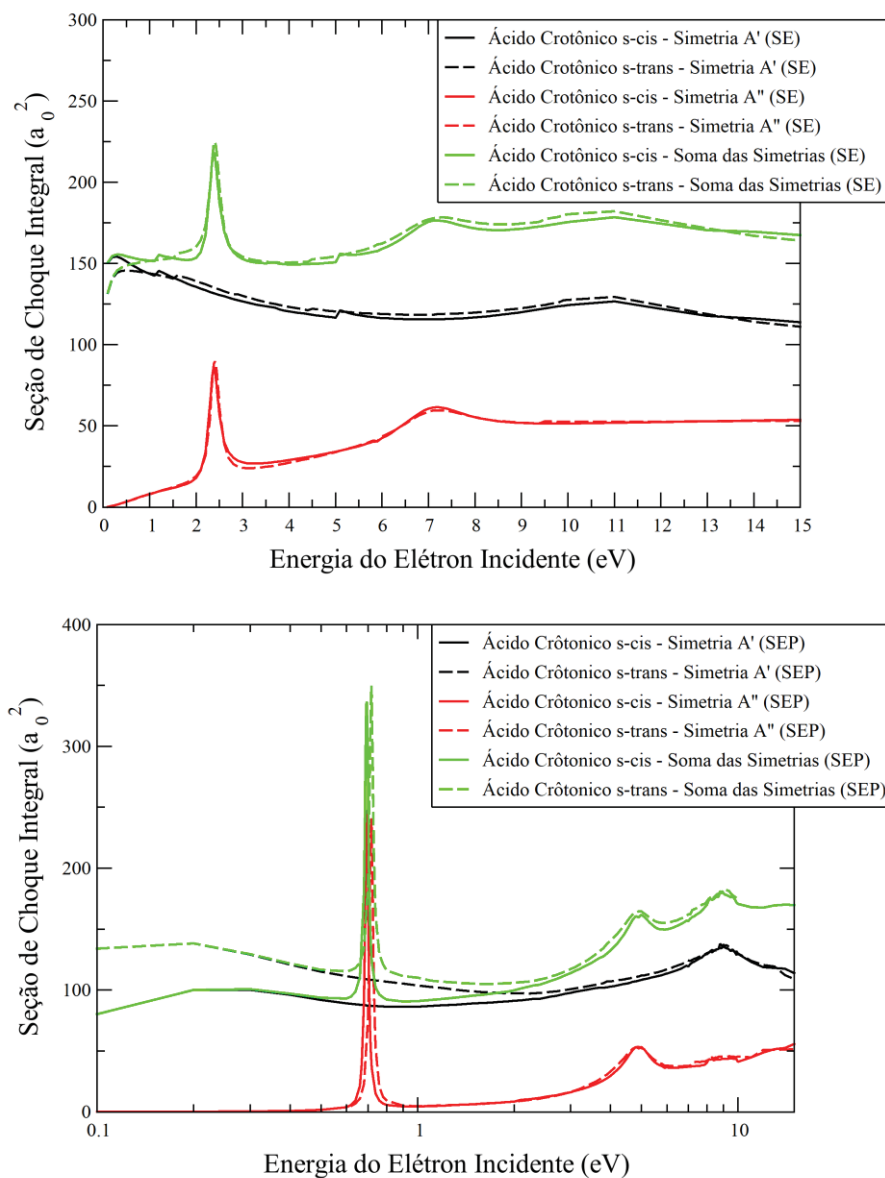


Figura (4.3) – Seção de choque integral nas aproximações SE (superior) e SEP (inferior) para a molécula de ácido crôtonico trans *s-cis* e *s-trans*.

Para os cálculos na aproximação SE da simetria A' é possível identificar uma estrutura larga em torno da energia de 11,0 eV em ambas as conformações, enquanto que na aproximação SEP é possível identificar uma estrutura larga em torno de 8,8 eV em ambas as conformações, que são associadas à ressonâncias  $\sigma^*$ .

As posições das ressonâncias  $\pi^*$  na simetria A'' calculadas na aproximação SE se encontram em torno das energias 2,4 eV e 7,2 eV em ambas as conformações, enquanto que nos cálculos SEP estas ressonâncias  $\pi^*$  passaram a

se posicionar em torno das energias 0,69-0,71 eV e 4,88-4,92 eV em ambas as conformações.

Como já comentado anteriormente, ambas as conformações do ácido crotônico apresentam um momento de dipolo, algo que foi incluído nos cálculos de espalhamento a partir do *Born-closure*. Como pode ser visto na Figura (4.4), há uma diferença significativa de intensidade da seção de choque de espalhamento entre as conformações *s-cis* e *s-trans* da molécula de ácido crotônico trans a baixas energias nos cálculos de SEP com *Born-closure*, em razão do momento de dipolo mais intenso da conformação *s-trans*.

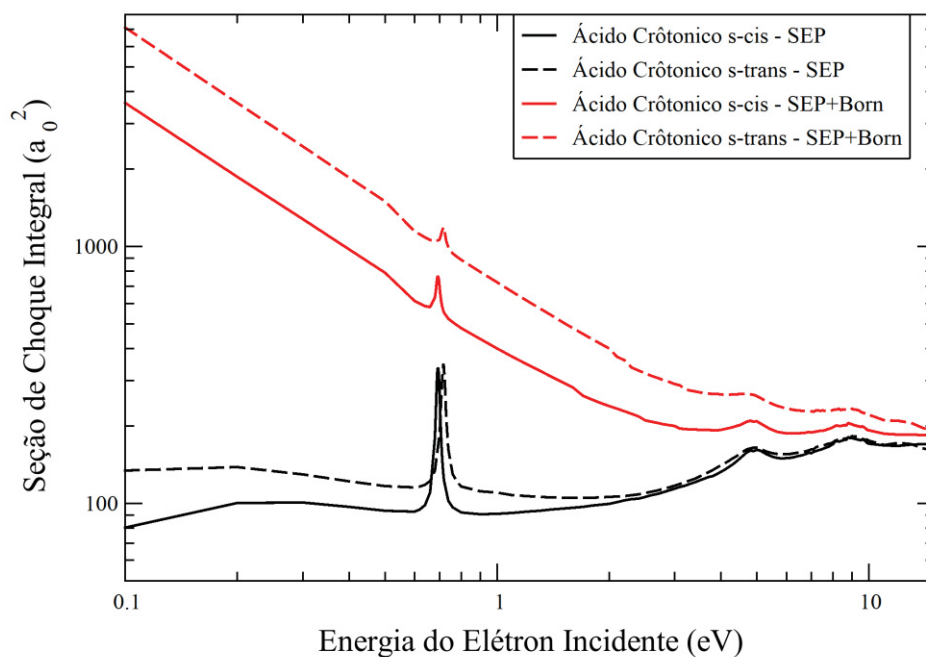


Figura (4.4) – Seção de choque integral na aproximação SEP+Born do ácido crotônico trans *s-cis* e *s-trans*

Na Figura (4.5) estão apresentadas as seções de choque diferenciais de ambas as conformações do ácido crotônico na aproximação SEP e SEP mais *Born-closure*. Nas conformações *s-cis* e *s-trans* do ácido crotônico percebe-se um padrão de onda *d* nas energia de 3,0 eV à 5,0 eV, e um padrão de onda *f* nas energia de 7,0 eV à 10,0 eV.

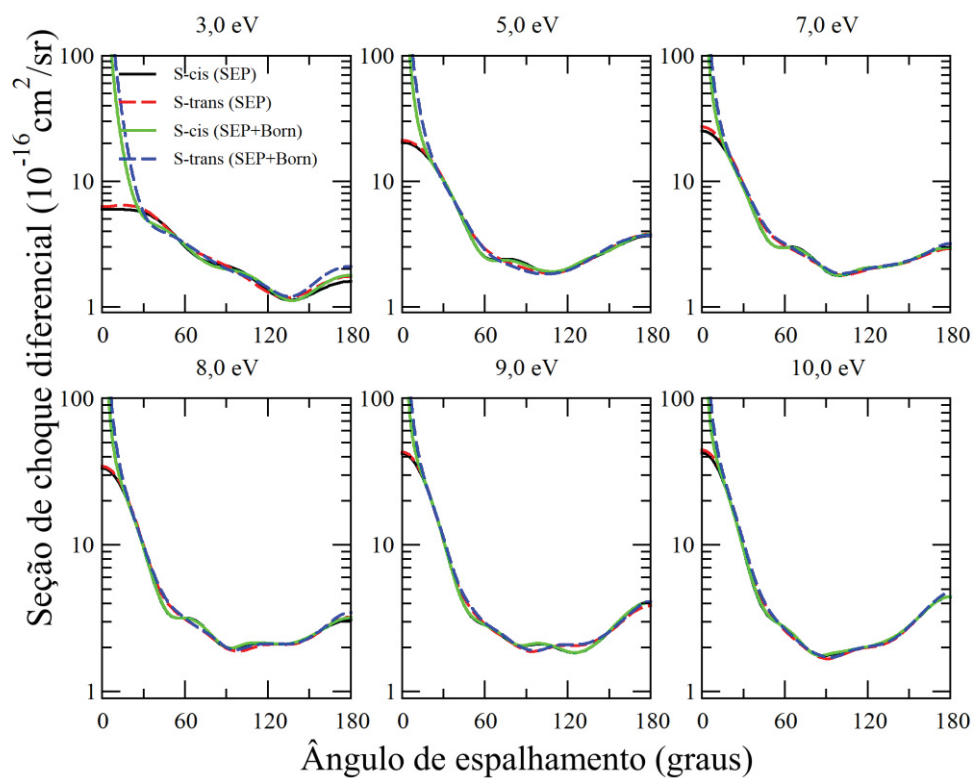


Figura (4.5) – Seção de choque diferencial do ácido crotonico trans *s-cis* e *s-trans* nas aproximações SEP e SEP+Born para algumas energias.

### 4.3.2 Ácido Metacrílico

Na Figura (4.6) são apresentadas as seções de choque integrais calculadas para as conformações *s-cis* e *s-trans* da molécula de ácido metacrílico nas aproximações SE e SEP para as simetrias  $A'$  e  $A''$ .

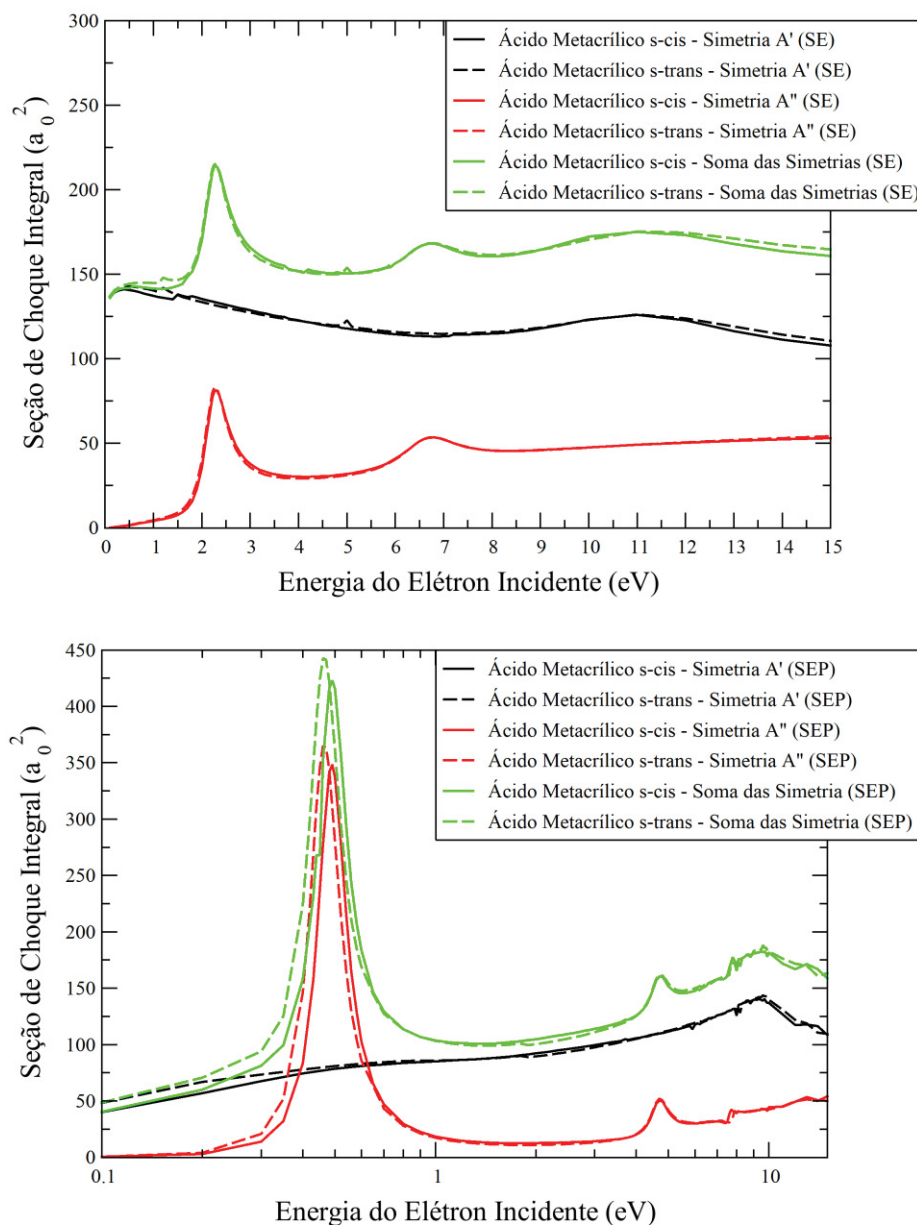


Figura (4.6) – Seção de choque integral nas aproximações SE (superior) e SEP (inferior) para a molécula de ácido metacrílico *s-cis* e *s-trans*.

Para os cálculos na aproximação SE da simetria A' é possível identificar uma estrutura larga em torno da energia de 11,0 eV em ambas as conformações, enquanto que na aproximação SEP é possível identificar uma estrutura larga em torno de 9,4 eV em ambas as conformações, que são associadas à ressonâncias  $\sigma^*$ .

As posições das ressonâncias  $\pi^*$  na simetria A'' calculadas na aproximação SE se encontram em torno das energias 2,3 eV e 6,8 eV em ambas as conformações, enquanto que nos cálculos SEP estas ressonâncias  $\pi^*$  passaram a

se posicionar em torno das energias 0,49-0,46 eV e 4,70-4,72 eV em ambas as conformações.

Como já comentado anteriormente, ambas as conformações do ácido crotônico apresentam um momento de dipolo, algo que foi incluído nos cálculos de espalhamento a partir do *Born-closure*. O fato do dipolo de ambas as conformações do ácido metacrílico serem próximos em valor faz com que as seções de choque de ambas as conformações tenha quase as mesmas intensidades, como pode ser visto na Figura (4.7).

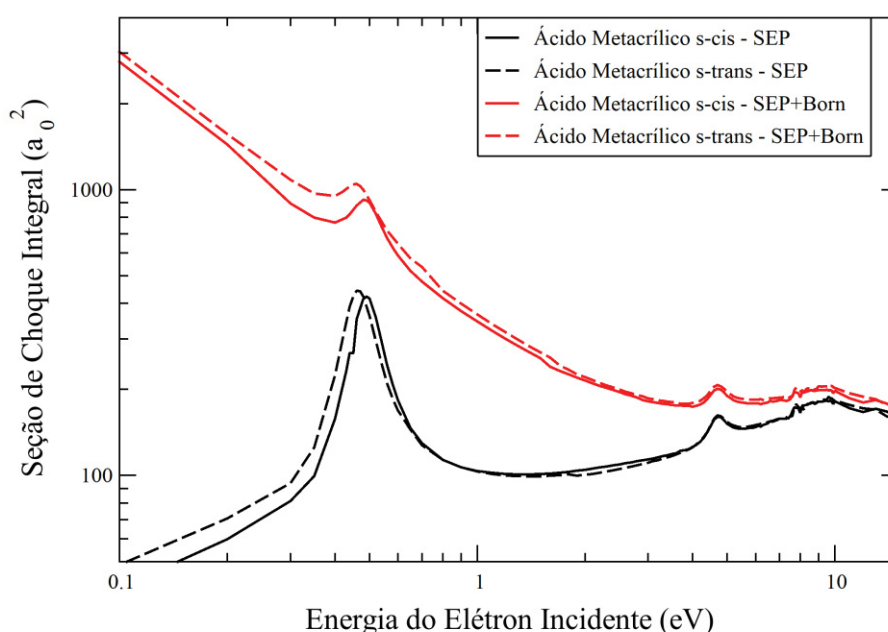


Figura (4.7) – Seção de choque integral na aproximação SEP+Born do ácido metacrílico *s-cis* e *s-trans*.

Na Figura (4.8) estão apresentadas as seções de choque diferenciais de ambas as conformações do ácido metacrílico na aproximação SEP e SEP mais *Born-closure*. Na conformação *s-cis* do ácido metacrílico percebe-se um padrão de onda *p* na energia de 3,0 eV, e um padrão de onda *d* nas energias de 5,0 eV à 10,0 eV. Na conformação *s-trans* do ácido metacrílico percebe-se um padrão de onda *d* nas energias de 3,0 eV à 10,0 eV.



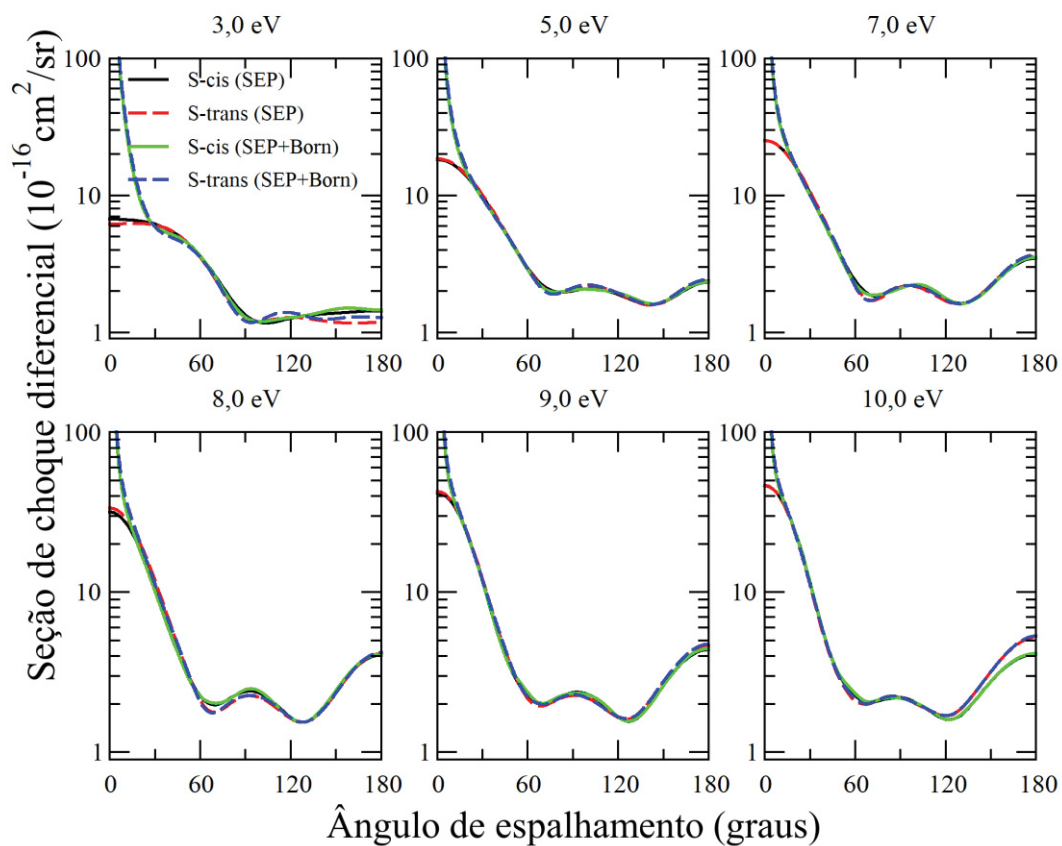


Figura (4.8) – Seção de choque diferencial do ácido metacrílico *s-cis* e *s-trans* nas aproximações SEP e SEP+Born para algumas energias.

### 4.3.3 Acrilato de Metila

Na Figura (4.9) são apresentadas as seções de choque integrais calculadas para as conformações *s-cis* e *s-trans* da molécula de acrilato de metila nas aproximações SE e SEP para as simetrias  $A'$  e  $A''$ .

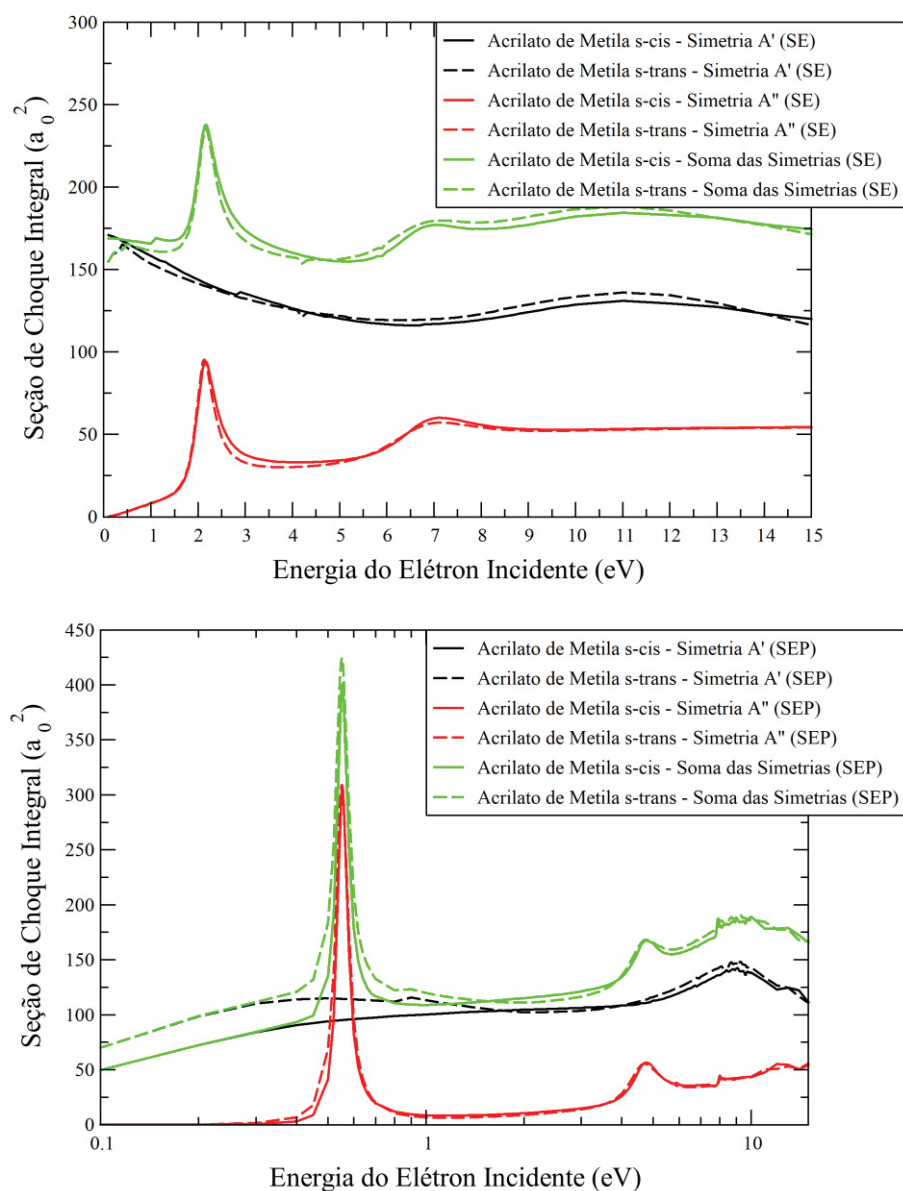


Figura (4.9) – Seção de choque integral nas aproximações SE (superior) e SEP (inferior) para a molécula de acrilato de metila *s-cis* e *s-trans*.

Para os cálculos na aproximação SE da simetria  $A'$  é possível identificar uma estrutura larga em torno da energia de 11,0 eV em ambas as conformações, enquanto que na aproximação SEP é possível identificar uma estrutura larga em torno de 9,1 eV em ambas as conformações, que são associadas à ressonâncias  $\sigma^*$ .

As posições das ressonâncias  $\pi^*$  na simetria  $A''$  calculadas na aproximação SE se encontram em torno das energias 2,2 eV e 7,1 eV em ambas as conformações, enquanto que nos cálculos SEP estas ressonâncias  $\pi^*$  passaram a

se posicionar em torno das energias 0,55 eV e 4,70-4,76 eV em ambas as conformações.

Como já comentado anteriormente, ambas as conformações do acrilato de metila apresentam um momento de dipolo, algo que foi incluído nos cálculos de espalhamento a partir do *Born-closure*. Como pode ser visto na Figura (4.10), há uma diferença significativa de intensidade da seção de choque de espalhamento entre as conformações *s-cis* e *s-trans* da molécula de acrilato de metila a baixas energias nos cálculos de SEP com *Born-closure*, em razão do momento de dipolo mais intenso da conformação *s-trans*.

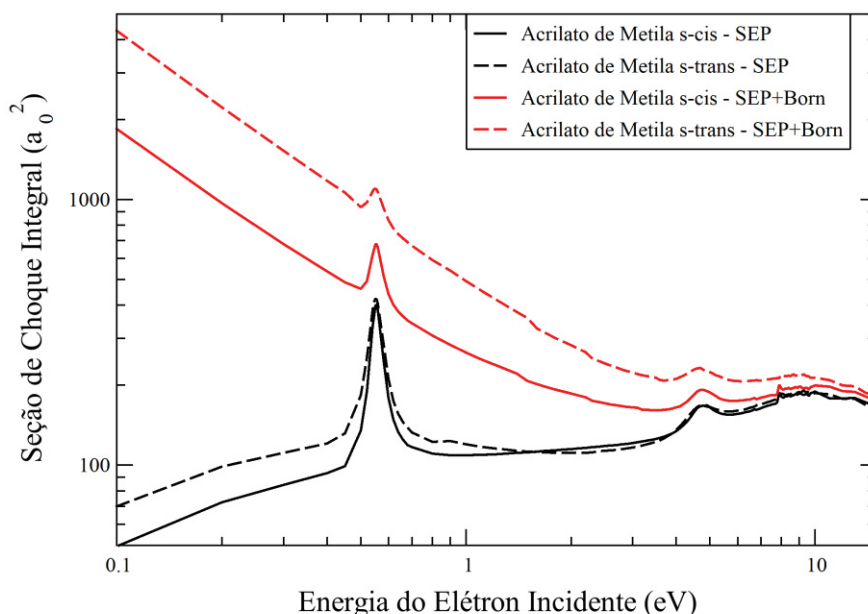


Figura (4.10) – Seção de choque integral na aproximação SEP+Born do acrilato de metila *s-cis* e *s-trans*.

Na Figura (4.11) estão apresentadas as seções de choque diferenciais de ambas as conformações do acrilato de metila na aproximação SEP e SEP mais *Born-closure*. Nas conformações *s-cis* e *s-trans* do acrilato de metila percebe-se um padrão de onda *d* nas energias de 3,0 eV à 5,0 eV, e um princípio de padrão de onda *f* nas energias de 7,0 eV à 10,0 eV.

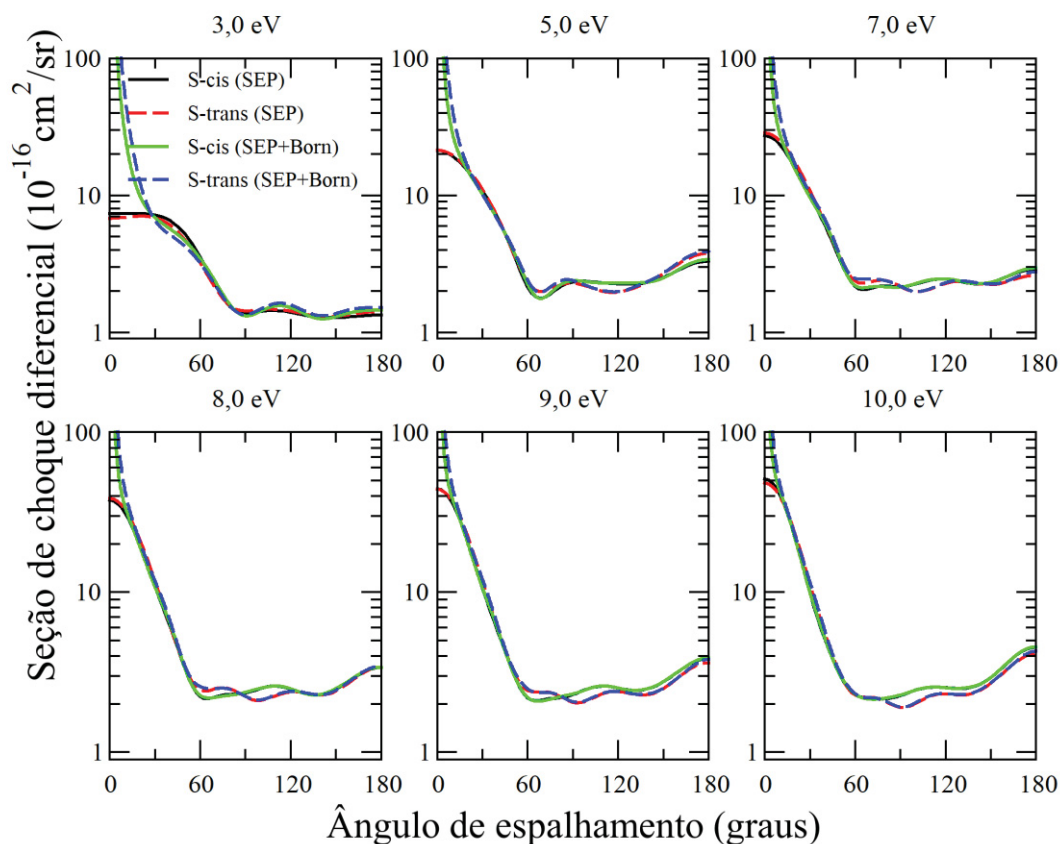


Figura (4.11) – Seção de choque diferencial do acrilato de metila *s-cis* e *s-trans* nas aproximações SEP e SEP+Born para algumas energias.

#### 4.3.4 Comparação entre o ácido acrílico e suas equivalentes metiladas

Na Figura (4.12) estão apresentadas as seções de choque integrais nas aproximações SE e SEP do ácido acrílico e de suas equivalentes metiladas nas suas conformações mais estáveis. Na Tabela (4.6) estão listadas as posições dos picos de todas as ressonâncias  $\pi^*$  identificadas com a lei de escala usada e nos cálculos da aproximação SEP. Na Tabela (4.7) estão listadas as posições dos picos de todas as ressonâncias  $\sigma^*$  identificadas nos cálculos da aproximação SEP.

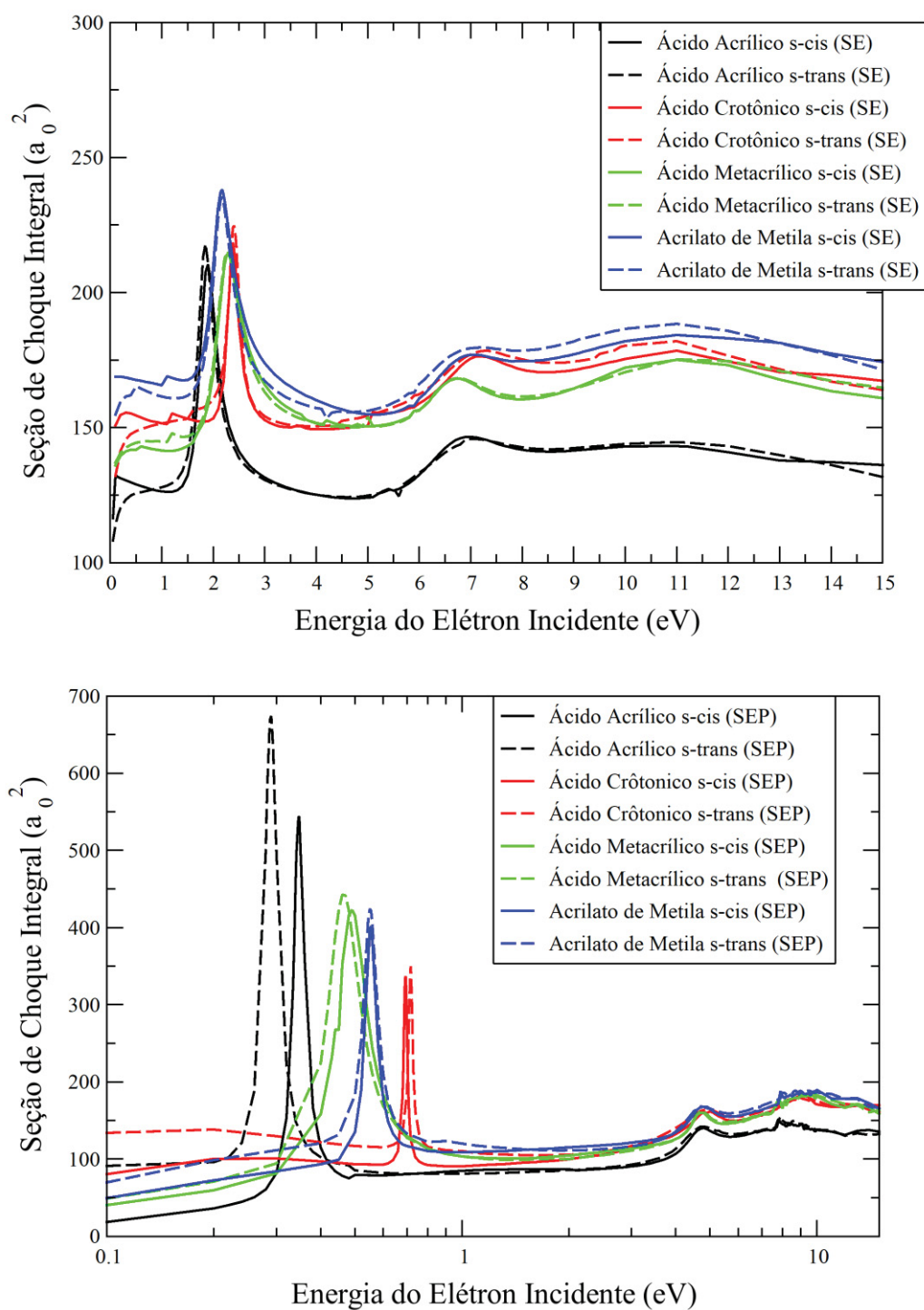


Figura (4.12) - Seção de choque integral nas aproximações SE (superior) e SEP (inferior) para o ácido acrílico e suas equivalentes metiladas.

Molécula	Posição das Ressonâncias $\pi^*$ (eV)				Largura das Ressonâncias $\pi^*$ (eV)	
	Lei de Escala		Cálculo (SEP)		Cálculo (SEP)	
	$\pi_1^*$	$\pi_2^*$	$\pi_1^*$	$\pi_2^*$	$\pi_1^*$	$\pi_2^*$
Ácido Acrílico <i>s-cis</i>	0,34	3,39	0,35	4,74	0,025	0,895
Ácido Acrílico <i>s-trans</i>	0,31	3,40	0,29	4,72	0,021	0,887
Ácido Crôtonico trans <i>s-cis</i>	0,49	3,51	0,69	4,88	0,021	1,238
Ácido Crôtonico trans <i>s-trans</i>	0,46	3,51	0,71	4,92	0,023	1,495
Ácido Metacrílico <i>s-cis</i>	0,45	3,14	0,49	4,70	0,118	0,525
Ácido Metacrílico <i>s-trans</i>	0,42	3,19	0,46	4,72	0,125	0,581
Acrilato de Metila <i>s-cis</i>	0,43	3,38	0,55	4,76	0,050	0,962
Acrilato de Metila <i>s-trans</i>	0,41	3,35	0,55	4,70	0,061	1,109

Tabela (4.6) – Posições das ressonâncias  $\pi^*$  de acordo com a lei de escala (3.2.1), com os cálculos na aproximação SEP para o ácido acrílico e suas equivalentes metiladas.

Molécula	Posição da Estrutura $\sigma^*$ (eV)
	Cálculo (SEP)
Ácido Acrílico	8,4
Ácido Crôtonico trans	8,8
Ácido Metacrílico	9,4
Acrilato de Metila	9,1

Tabela (4.7) - Posições das estruturas  $\sigma^*$  de acordo com os cálculos na aproximação SEP para o ácido acrílico e suas equivalentes metiladas.

Com relação aos efeitos da metilação na posição das ressonâncias do ácido acrílico é possível ver que há uma desestabilização da ressonância  $\pi_1^*$  do ácido acrílico. Isso está de acordo com o esperado pelo efeito indutivo e pela hiperconjugação [105,106] que agem sobre o grupo metil nas equivalentes metiladas do ácido acrílico.

O efeito indutivo é a transferência de cargas pelos átomos de uma molécula a partir das ligações  $\sigma$  entre estes átomos. O efeito depende da eletronegatividade dos

substituintes (átomos ou grupos funcionais) envolvidos, sendo medido em relação ao átomo de hidrogênio. Caso o substituinte seja mais eletronegativo que o hidrogênio, este tem a tendência de atrair elétrons (efeito indutivo negativo). Caso o substituinte seja menos eletronegativo que o hidrogênio, este tem a tendência de doar elétrons (efeito indutivo positivo). Considerando este efeito, o grupo metil tem uma maior tendência a doar elétrons para o restante da molécula do que o átomo de hidrogênio.

A hiperconjugação é a interação de orbitais do tipo  $\sigma$  de um substituinte com orbitais do tipo  $\pi$  do restante da molécula. Dessa forma, há uma maior delocalização dos elétrons, em especial quando o substituinte é ligado em átomos próximos ou associados a partes insaturadas da molécula. No caso das equivalentes metiladas do ácido acrílico é possível verificar esta interação entre o grupo metil (em especial, nos hidrogênios fora do plano) com o restante da molécula, possibilitando uma delocalização dos elétrons deste grupo para regiões mais distantes da molécula (sem necessariamente estar ligado a esta região).

Com isso, é possível indicar que a desestabilização da ressonância  $\pi_1^*$  nas equivalentes metiladas do ácido acrílico está relacionada ao aumento da carga negativa, fornecida pelo grupo metil, na região onde o elétron incidente irá formar a ressonância. No caso da ressonância  $\pi_2^*$ , somente no ácido crotônico está se encontra desestabilizada.

Outro efeito decorrente da metilação dos monômeros do ácido acrílico se dá na largura das ressonâncias de forma do ácido acrílico e suas equivalentes metiladas. Vale ressaltar que a largura destas ressonâncias estão associadas ao tempo de vida da ressonância por meio da incerteza de Heisenberg ( $\Delta E \Delta t \cong \hbar$ , onde  $\Delta E$  é a largura da ressonância).

Para quantificar este efeito, utilizou-se o programa SciDAVis para fitar funções lorentzianas nas ressonâncias de forma  $\pi^*$  como forma de se obter os valores das larguras destas ressonâncias (associadas com a largura à meia altura das lorentzianas). Como pode ser visto na Tabela (4.6), a metilação tem um efeito significativo nas larguras, e assim nos tempos de vida, associadas a ambas as ressonâncias do ácido acrílico, ocorrendo de forma significativamente diferente para cada metilação.



Com relação às seções de choque diferenciais na aproximação SEP do ácido acrílico e suas equivalentes metiladas, apresentadas da Figura (4.13) à Figura (4.15), percebe-se uma mudança significativa no padrão oscilatório das seções de choque diferenciais para as diferentes metilações. Para as energias mostradas, o ácido crônico e o acrilato de metila saem de um padrão de oscilação do tipo *d* para o do tipo *f*, enquanto que no ácido metacrílico parece haver uma persistência de um padrão de oscilação do tipo *d*.

Como indicado por Bettega *et al.* [107], este comportamento pode ser associado ao arranjo espacial das moléculas, de forma que moléculas com um caráter mais linear (ácido crônico e acrilato de metila) apresentam um comportamento associado a um padrão de oscilação do tipo *f*, enquanto que moléculas mais ramificadas (ácido metacrílico) apresentam um comportamento associado a um padrão de oscilação do tipo *d*.

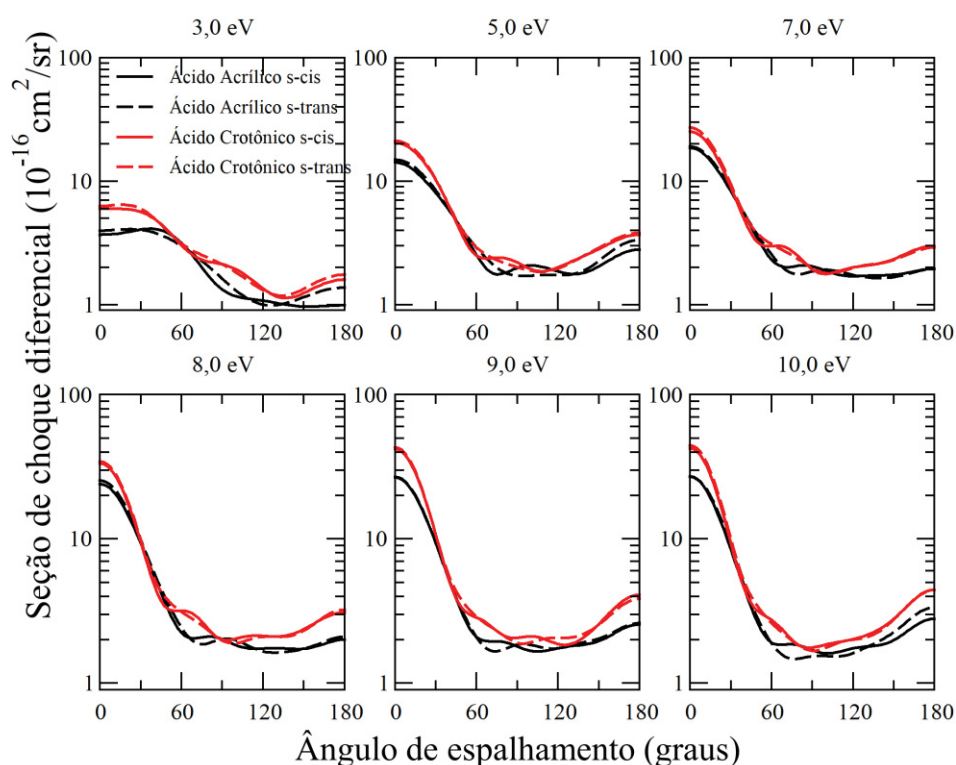


Figura (4.13) – Seções de choque diferencial do ácido acrílico e do ácido crônico na aproximação SEP para algumas energias.



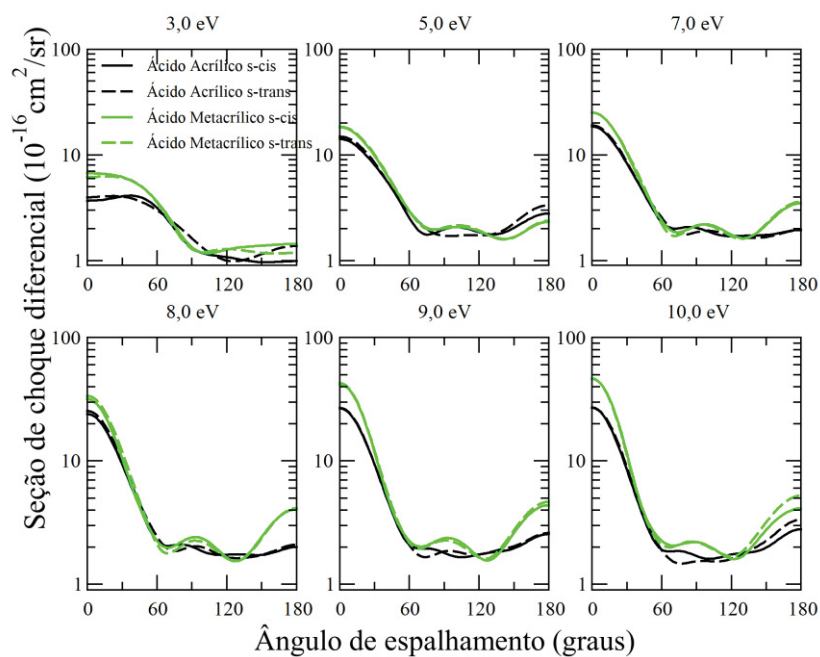


Figura (4.14) – Seções de choque diferencial do ácido acrílico e do ácido metacrílico na aproximação SEP para algumas energias.

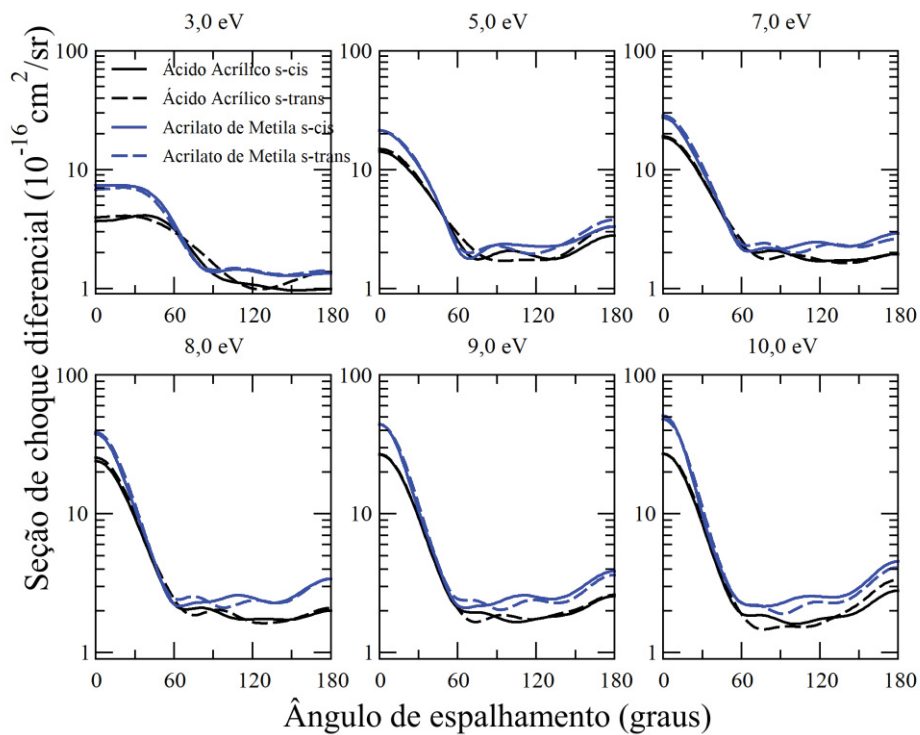


Figura (4.15) – Seções de choque diferencial do ácido acrílico e do acrilato de metila na aproximação SEP para algumas energias.

## 4.4 Considerações Finais

Foram identificadas três estruturas ressonantes nas seções de choque integrais das equivalentes metiladas do ácido acrílico, duas ressonâncias  $\pi^*$  localizadas em torno de 0,45-0,7 eV e 4,7-4,9 eV e uma estrutura larga associada à ressonâncias  $\sigma^*$  em torno de 9,0 eV. Fazendo uma comparação com as estrutura ressonantes dos monômeros de ácido acrílico, é possível identificar que a ressonância  $\pi_1^*$  é desestabilizada nas equivalentes metiladas, algo esperado em razão do efeito indutivo e da hiperconjugação associados ao grupo metil. Com relação à ressonância  $\pi_2^*$  está só é desestabilizada para o ácido crotônico.

Os efeitos da metilação nas larguras (e assim nos tempos de vida) das ressonâncias também foram analisados, sendo identificada significativa diferença entre estas larguras para as diferentes equivalentes metiladas do ácido acrílico, como pode ser visto na Tabela (4.6).

Também foi possível identificar o impacto da metilação nas seções de choque diferenciais, verificando-se que no caso do ácido crotônico trans e do acrilato de metila há uma transição de um padrão de onda  $d$  para um padrão de onda  $f$ , enquanto que no caso do ácido metacrílico há uma persistência do padrão do tipo  $d$  nas energias analisadas. Este comportamento foi associado ao caráter mais linear do ácido crotônico trans e do acrilato de metila, e ao maior número de ramificações no ácido metacrílico.

## Capítulo 5

### Cálculos de Espalhamento Elástico com VVO's

#### 5.1 Introdução

De forma geral, os cálculos de espalhamento elástico do método SMC na aproximação SEP utilizam IVO's ou MVO's para descrever os orbitais de partícula e de espalhamento, em virtude do sucesso destes orbitais para descreverem os processos de espalhamento. No entanto, isto não significa que estes sejam os únicos orbitais que possam ser usados nestes cálculos.

Como já discutido na Seção (2.6.1), os VVO's se mostram como candidatos interessantes para uso nos cálculos de espalhamento em razão de sua separação entre orbitais com caráter de valência (os VVO's) e orbitais sem caráter de valência (os orbitais externos), uma característica interessante para a descrição de ressonâncias. Além do mais, os VVO's podem ser facilmente gerados a partir do programa GAMESS [51], com a limitação de que estão implementados somente para cálculos *all-electron*.

Desta forma, este capítulo se propõe a comparar a eficácia de cálculos de espalhamento elástico *all-electron* com VVO's em comparação aos IVO's e MVO's (no caso deste trabalho se usou MVO+2). As moléculas que serão usadas para os cálculos das seções de choque integrais e diferenciais serão o etileno, o ácido fórmico, o ácido acrílico e as equivalentes metiladas do ácido acrílico (neste caso, os cálculos serão feitos somente com os VVO's para a simetria ressonante).

## 5.2 Procedimentos Computacionais

As geometrias utilizadas para as moléculas de interesse foram as mesmas que as utilizadas nos cálculos de pseudopotenciais. A base utilizada para realizar os cálculos de estrutura eletrônica foi a 6-31G++(2d,p), como implementado no programa GAMESS [51]. Todos os cálculos foram feitos levando em consideração os grupos de simetria de cada molécula,  $C_s$  no caso do ácido fórmico, ácido acrílico e das equivalentes metiladas, e  $D_{2h}$  no caso do etileno. Como já comentado nos capítulos anteriores, a simetria ressonante de cada molécula é a simetria  $A''$  do ácido fórmico, do ácido acrílico e das equivalentes metiladas do ácido acrílico, e a simetria  $B_{2g}$  do etileno.

Para o etileno e o ácido fórmico a polarização considerou as excitações simples com acoplamento singleto e tripleto entre os orbitais de valência e todos os IVO's/MVO's/VVO's juntamente com todos os orbitais externos. Todos estes IVO's/MVO's/VVO's juntamente com todos os orbitais externos foram usados como orbitais de espalhamento nas simetrias não ressonantes, enquanto que se utilizou somente o primeiro IVO/MVO/VVO da simetria ressonante no caso dos cálculos feitos para as simetrias ressonantes. As configurações foram escolhidas de forma que a simetria entre a excitação e o orbital de espalhamento correspondesse à simetria de interesse no cálculo.

Para as simetrias não ressonantes dos monômeros do ácido acrílico a polarização considerou as excitações simples com acoplamento singleto e tripleto entre os orbitais de valência e os IVO's/MVO's de energia menor do que 0,53 hartree, e todos os VVO's juntamente com os orbitais externos de energia menor que 0,48 hartree. Estes IVO's/MVO's/VVO's juntamente com os orbitais externos foram usados como orbitais de espalhamento. As configurações foram escolhidas de forma que a simetria entre a excitação e o orbital de espalhamento correspondesse à simetria  $A'$  do sistema.

Para as simetrias ressonantes dos monômeros do ácido acrílico a polarização considerou as excitações simples com acoplamento singleto entre os orbitais de valência e todos os IVO's/MVO's/VVO's juntamente com os orbitais externos.

Somente os dois primeiros IVO's/MVO's/VVO's da simetria ressonante foram usados como orbitais de espalhamento. As configurações foram escolhidas de forma que a simetria entre a excitação e o orbital de espalhamento correspondesse à simetria  $A''$  do sistema.

Para as simetrias ressonantes dos equivalentes metilados do ácido acrílico a polarização considerou as excitações simples com acoplamento singleto entre os orbitais de valência e todos os VVO's juntamente com os orbitais externos. Somente os três primeiros VVO's da simetria ressonante foram usados como orbitais de espalhamento. As configurações foram escolhidas de forma que a simetria entre a excitação e o orbital de espalhamento correspondesse à simetria  $A''$  do sistema. Neste caso, o número total de configurações foi de 4641(S).

Na Tabela (5.1) à Tabela (5.3) estão indicados os números de configurações utilizados para cada simetria de cada molécula:

Etileno – N° de Configurações por Simetria			
Simetria	IVO	MVO	VVO
$A_g$	3357 (S+T)		
$A_u$	2445 (S+T)		
$B_{1g}$	2445 (S+T)		
$B_{1u}$	3322 (S+T)		
$B_{2g}$	75 (S+T)		
$B_{2u}$	3235 (S+T)		
$B_{3g}$	3235 (S+T)		
$B_{3u}$	2563 (S+T)		

Tabela (5.1) – Número de configurações por simetria usados nos cálculos de espalhamento com todos os elétrons na aproximação SEP para o etileno.

Ácido Fórmico – N° de Configurações por Simetria			
Simetria	IVO	MVO	VVO
$A'$	10069 (S+T)		
$A''$	399 (S+T)		

Tabela (5.2) – Número de configurações por simetria usados nos cálculos de espalhamento com todos os elétrons na aproximação SEP para o ácido fórmico.

Ácido Acrílico – N° de Configurações por Simetria			
Simetria	IVO	MVO	VVO
$A'$	9786 (S+T)	9482 (S+T)	9786 (S+T)
$A''$	2100 (S)		

Tabela (5.3) – Número de configurações por simetria usados nos cálculos de espalhamento com todos os elétrons na aproximação SEP para o ácido acrílico.

Como já comentado nos capítulos anteriores, tanto o ácido fórmico como o ácido acrílico apresentam um momento de dipolo. Os momentos de dipolos calculados usados foram 1.76 D para o ácido fórmico *trans*, 1.90 D para o ácido acrílico *s-cis* e 2.69 D para o ácido acrílico *s-trans*. Na Tabela (5.4) à Tabela (5.6) estão indicados os  $l_{SMC}$  usados em cada faixa de energia:

Ácido Fórmico		
Orbital	Faixa de Energia (eV)	$l_{SMC}$
IVO	0,1 – 1,5	1
	1,6 – 3,0	2
	3,1 – 5,9	3
	6,0 – 7,6	4
	4,7 – 10,0	5
MVO	0,1 – 1,0	1
	1,1 – 2,6	2
	2,7 – 5,8	3
	5,9 – 7,6	4
	7,7 – 10,0	5
VVO	0,1 – 1,5	1
	1,6 – 3,0	2
	3,1 – 5,9	3
	6,0 – 7,6	4
	7,7 – 10,0	5

Tabela (5.4) –  $l_{SMC}$  usado em cada faixa de energia no *Born-closure* para o ácido fórmico em cada cálculo de espalhamento com todos os elétrons efetuado.

Ácido Acrílico <i>s-cis</i>		
Orbital	Faixa de Energia (eV)	$l_{SMC}$
IVO	0,1 – 0,7	1
	0,8 – 2,5	2
	2,6 – 3,0	3
	3,1 – 4,1	4
	4,2 – 5,0	5
	5,1 – 6,4	6
	6,5 – 7,4	7
	7,5 – 8,0	8
	8,1 – 9,1	9
	9,2 – 10,0	10
MVO	0,1 – 0,3	1
	0,4 – 2,5	2
	2,6 – 3,0	3
	3,1 – 4,0	4
	4,1 – 4,5	5
	4,6 – 6,6	6
	6,7 – 8,3	7
	8,4 – 8,6	8
	8,7 – 10,0	9
VVO	0,1 – 0,8	1
	0,9 – 2,6	2
	2,7 – 3,1	3
	3,2 – 4,0	4
	4,1 – 6,0	5
	6,1 – 7,8	6
	7,9 – 8,9	7
	9,0 – 9,4	8
	9,5 – 10,0	9

Tabela (5.5) -  $l_{SMC}$  usado em cada faixa de energia no *Born-closure* para o ácido acrílico *s-cis* em cada cálculo de espalhamento com todos os elétrons efetuado.

Ácido Acrílico <i>s-trans</i>		
Orbital	Faixa de Energia (eV)	$l_{SMC}$
IVO	0,1 – 0.3	1
	0,4 – 2.3	2
	2,4 – 3.8	3
	3,9 – 5.3	4
	5,4 – 7.0	5
	7,1 – 8.6	6
	8,7 – 9.6	7
	9,7 – 10.0	8
MVO	0,1 – 1.0	1
	1,1 – 3.0	2
	3,1 – 4.0	3
	4,1 – 5.5	4
	5,6 – 6.9	5
	7,0 – 7.5	6
	7,6 – 9.1	7
	9,2 – 10.0	8
VVO	0,1 – 1,0	1
	1,1 – 3,1	2
	3,2 – 4,8	3
	4,9 – 5,3	4
	5,4 – 7,7	5
	7,8 – 8,3	6
	8,4 – 9,2	7
	9,3 – 10,0	8

Tabela (5.6) -  $l_{SMC}$  usado em cada faixa de energia no *Born-closure* para o ácido acrílico *s-trans* em cada cálculo de espalhamento com todos os elétrons efetuado.



## 5.3 Resultados e Discussão

Da Figura (5.1) à Figura (5.3) estão indicados os LUMO's da simetria ressonante de cada molécula, obtidos pelos cálculos de estruturas eletrônicas para os VVO's. Estes LUMO's são os mesmos que os primeiros LUMO's (da simetria ressonante de cada molécula) obtidos pelos cálculos com IVO's e MVO's.

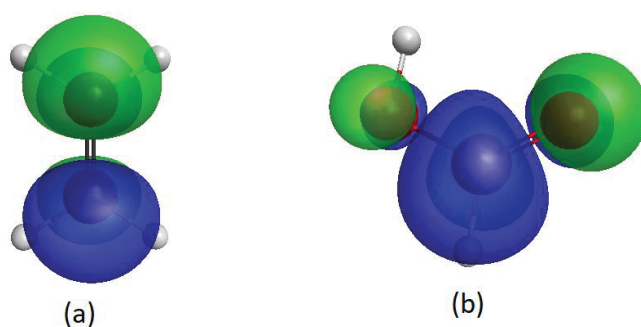


Figura (5.1) – LUMO das moléculas de (a) etileno e de (b) ácido fórmico obtidos pelos cálculos de estruturas eletrônicas para os VVO's.

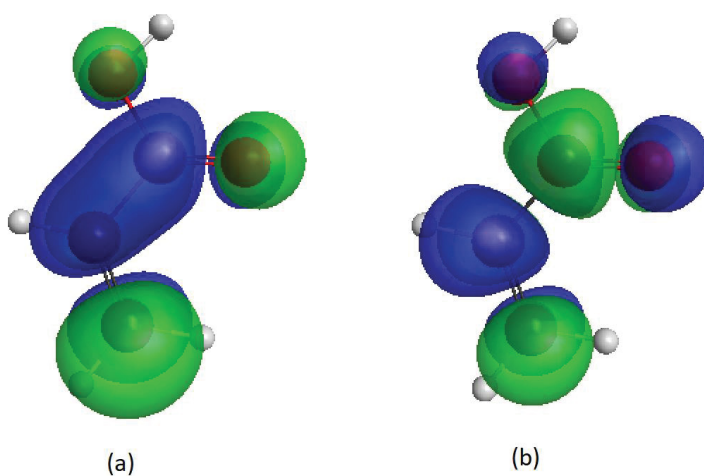


Figura (5.2) – (a) LUMO e (b) LUMO+1 da molécula de ácido acrílico *s-cis* obtidos pelos cálculos de estruturas eletrônicas para os VVO's. Praticamente os mesmos orbitais são obtidos para a conformação *s-trans*.

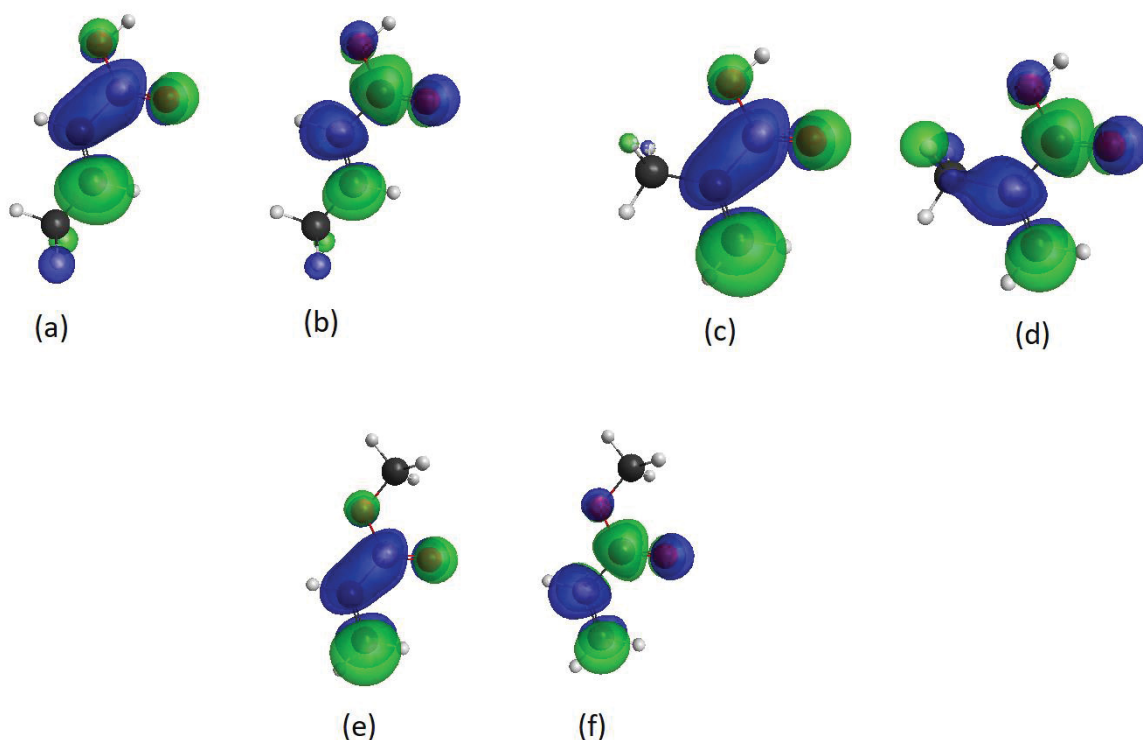


Figura (5.3) – (a) LUMO e (b) LUMO+1 da molécula de ácido crotônico *trans s-cis*, (c) LUMO e (d) LUMO+1 da molécula de ácido metacrílico *s-cis*, (e) LUMO e (f) LUMO+1 da molécula de acrilato de metila *s-cis*. Todos estes orbitais foram obtidos pelos cálculos de estruturas eletrônicas para os VVO's. Praticamente os mesmos orbitais são obtidos para as conformações *s-trans*.

No restante da seção serão apresentadas as comparações entre as seções de choque obtidas a partir dos cálculos com IVO's, MVO's e VVO's e as seções de choque experimentais existentes para as moléculas analisadas. Os cálculos na aproximação SE serão omitidos por não trazerem informações de interesse para a análise e pelo fato de que em todos os cálculos as seções de choque nesta aproximação são idênticas umas as outras.

### 5.3.1 Etileno

Na Figura (5.4) e Figura (5.5) se encontram as seções de choque integrais na aproximação SEP para cada simetria do etileno. Como pode ser visto nas figuras, todos os cálculos feitos com IVO's, MVO's e VVO's parecem concordar razoavelmente bem entre si. Em especial, vale ressaltar que na maioria das

simetrias os resultados obtidos com os VVO's se encontram sobrepostos com os obtidos com os MVO's.

Outro aspecto importante de se ressaltar é o sucesso dos cálculos de reproduzir estruturas identificadas experimentalmente ou em outros cálculos feitos para o etileno. Estas estruturas são a ressonância  $\pi^*$  localizada em torno de 1,8 eV na simetria  $B_{2g}$ , o mínimo de Ramsauer-Townsend em torno de 0,1 eV na simetria  $A_g$ , e a estrutura larga relacionada à ressonâncias  $\sigma^*$  em torno de 7,5 eV na simetria  $A_g$ . Vale ressaltar que a ressonância  $\pi^*$  ficou posicionada em 2,02 eV no cálculo com VVO's, em 2,04 eV no cálculo com MVO's e em 2,12 eV no cálculos com IVO's.

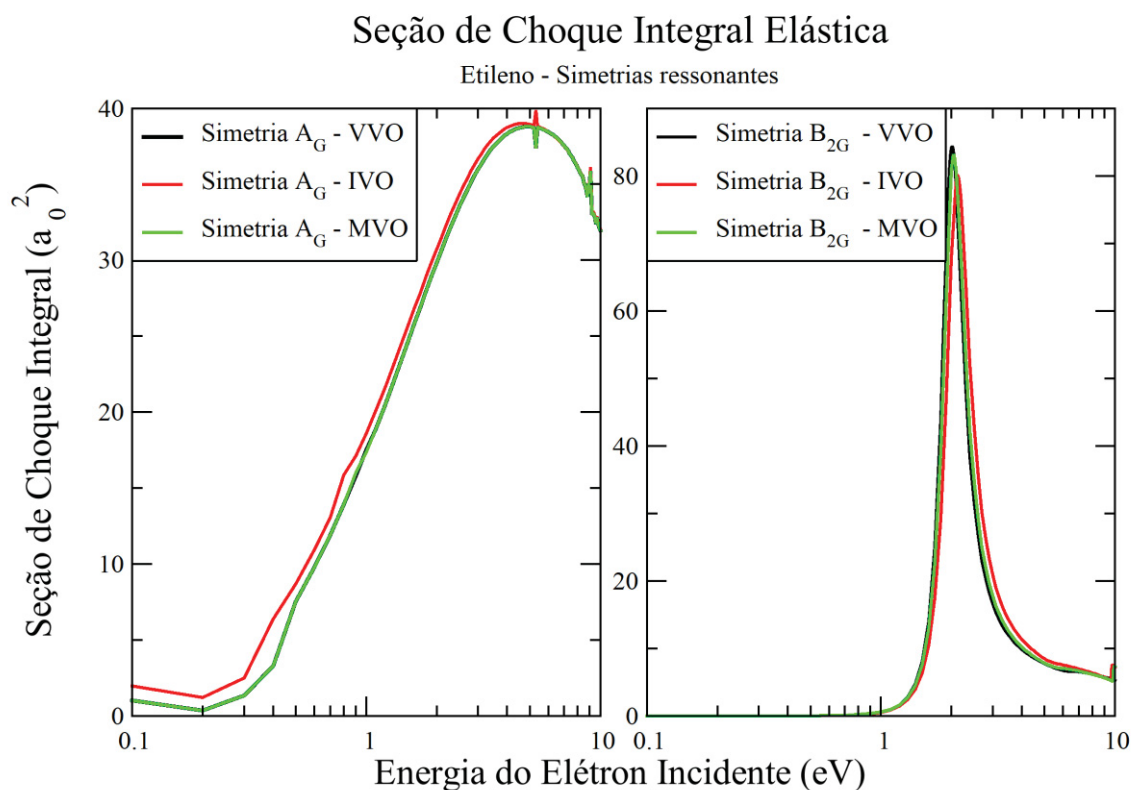


Figura (5.4) – Seção de choque integral das simetrias  $A_g$  e  $B_{2g}$  do etileno na aproximação SEP usando VVO's, IVO's e MVO's.

## Seção de Choque Integral Elástica

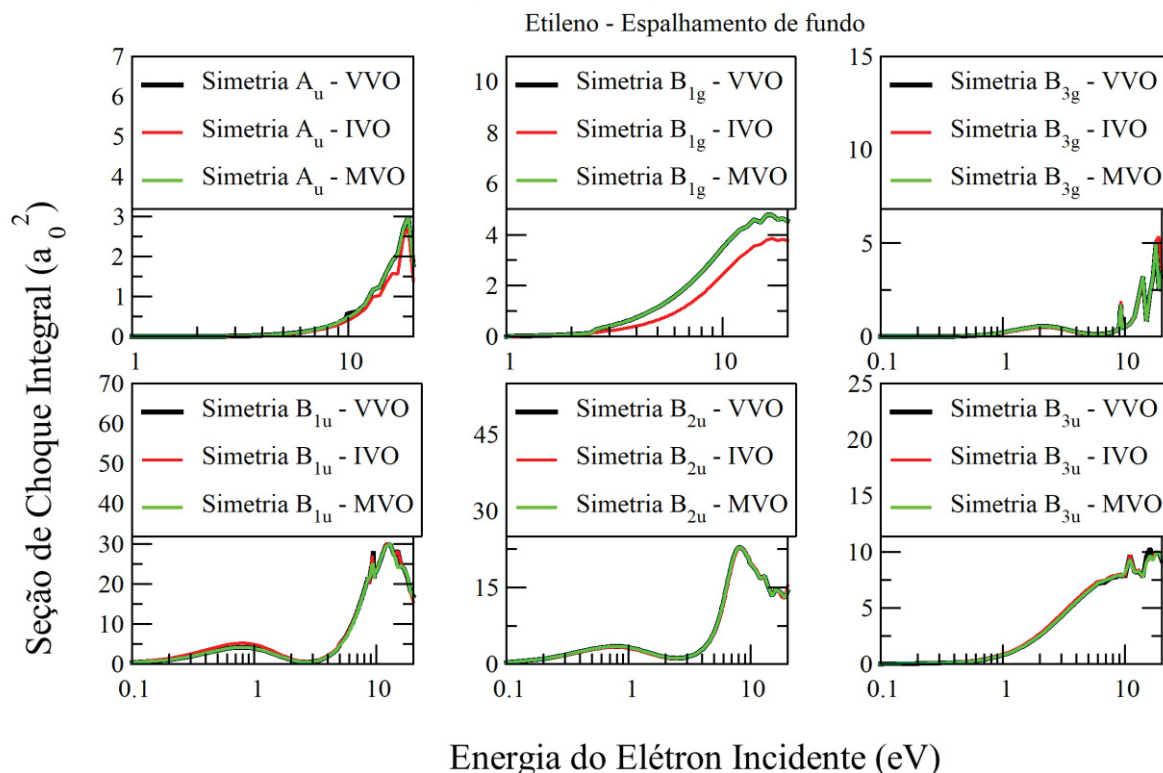


Figura (5.5) – Seção de choque integral das simetrias  $A_u$ ,  $B_{1g}$ ,  $B_{3g}$ ,  $B_{1u}$ ,  $B_{2u}$  e  $B_{3u}$  do etileno na aproximação SEP usando VVO's, IVO's e MVO's.

Na Figura (5.6) e Figura (5.7) se encontram as seções de choque integral e diferencial na aproximação SEP para o etileno, juntamente com alguns dados experimentais e teóricos encontrados. Como pode ser visto nas figuras, os cálculos estão em razoavelmente acordo com os dados identificados. Em especial, todos os cálculos apresentados parecem reproduzir corretamente o padrão oscilatório medido nos resultados experimentais mostrados.

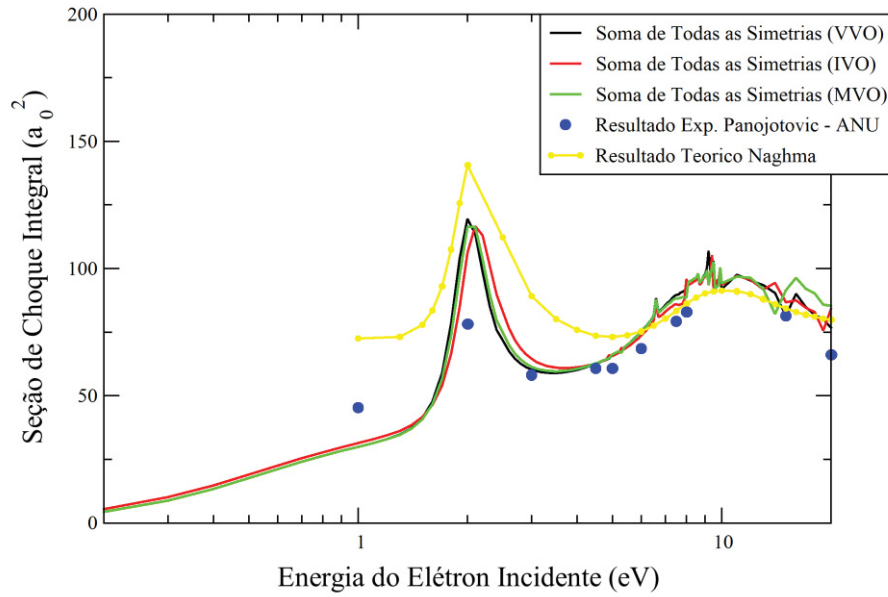


Figura (5.6) – Comparação entre a seção de choque integral do etileno na aproximação SEP usando VVO's, IVO's e MVO's com os dados teóricos da referência [89] e os dados experimentais da referência [92].

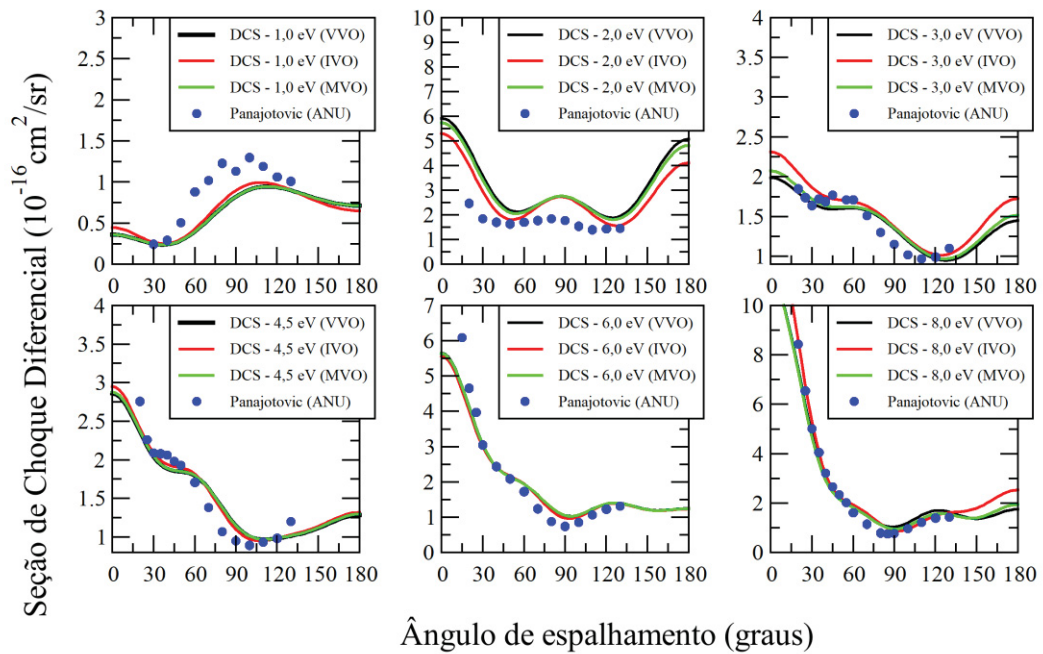


Figura (5.7) – Comparação entre as seções de choque diferenciais do etileno na aproximação SEP usando VVO's, IVO's e MVO's para algumas energias com os dados experimentais da referência [92].

### 5.3.2 Ácido Fórmico

Na Figura (5.8) se encontra a seção de integral por simetria do ácido fórmico. Como pode ser visto, todos os cálculos feitos com IVO's, MVO's e VVO's concordam entre si para ambas as simetrias, além de conseguirem reproduzir a ressonância  $\pi^*$  identificada teoricamente em torno de 1,9 eV. Vale ressaltar que a ressonância  $\pi^*$  ficou posicionada em 1,78 eV no cálculo com VVO's, em 1,82 eV no cálculo com MVO's e em 1,88 eV no cálculos com IVO's.

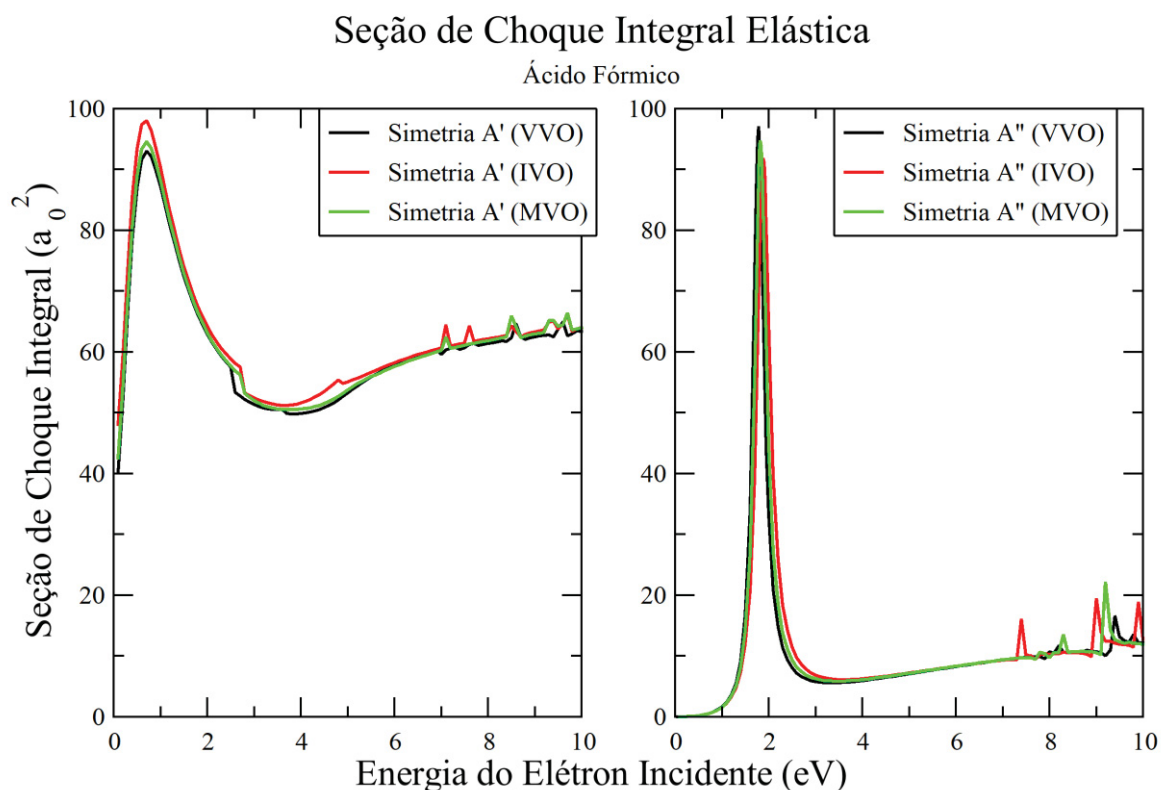


Figura (5.8) – Seção de choque integral das simetrias A' e A'' do ácido fórmico na aproximação SEP usando VVO's, IVO's e MVO's.

Na Figura (5.9) e Figura (5.10) se encontram as seções de choque integral e diferencial para o ácido fórmico nas aproximações SEP e SEP+Born. Novamente, todos os cálculos feitos com IVO's, MVO's e VVO's parecem concordar razoavelmente bem entre si e reproduzem satisfatoriamente os resultados obtidos

experimentalmente, em especial o padrão oscilatório esperado nas seções de choque diferenciais.

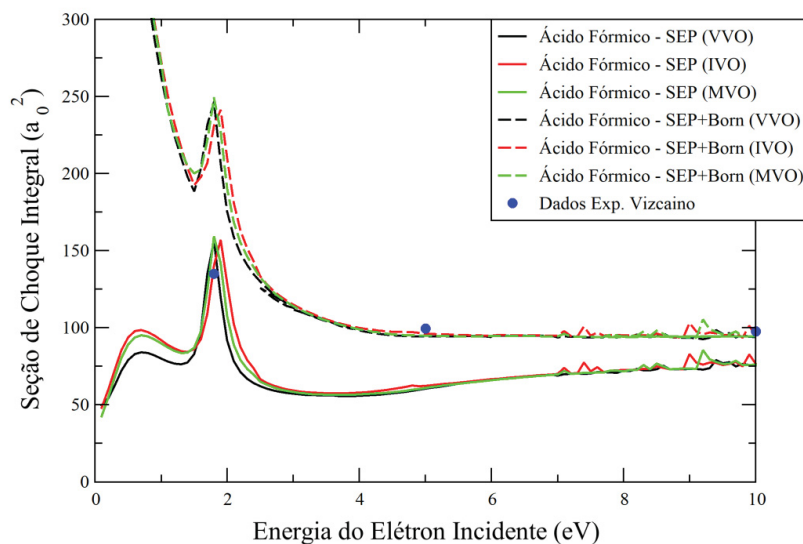


Figura (5.9) – Comparação entre a seção de choque integral do etileno na aproximação SEP e SEP+Born usando VVO's, IVO's e MVO's com os dados experimentais da referência [87].

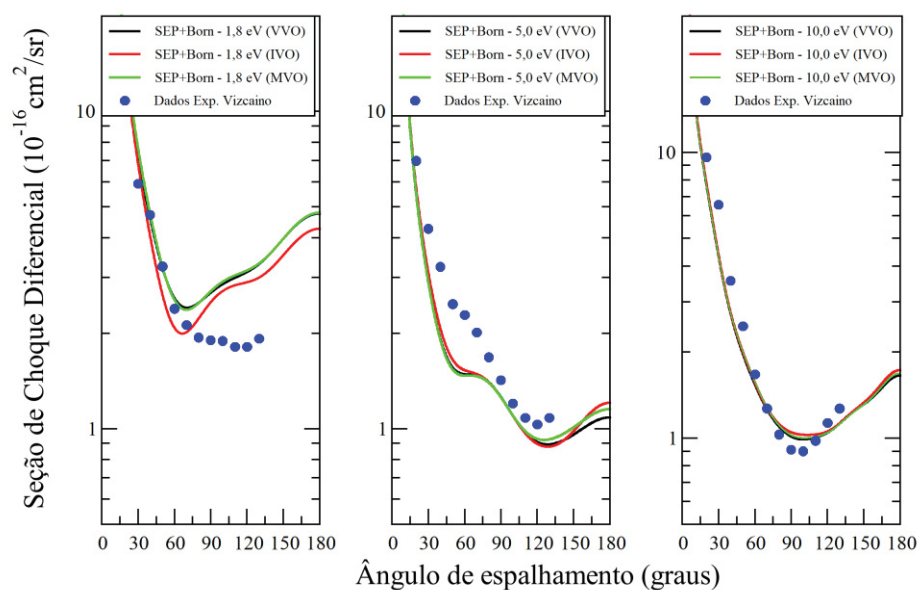


Figura (5.10) – Comparação entre a seções de choque diferenciais do ácido fórmico na aproximação SEP+Born usando VVO's, IVO's e MVO's para algumas energias com os dados experimentais da referência [87].



A razão para a ressonância  $\pi^*$  na região de 1,9 eV não aparecer de forma tão proeminente nos dados experimentais de seção de choque integral elástica se deve pelo fato de que não há pontos o suficiente na região da ressonância nos dados experimentais usados na comparação e de que outros processos (excitação eletrônica, dissociação) podem estar envolvidos naquela região [81], estando em acordo com os dados teóricos existentes para a seção de choque integral elástica do ácido fórmico.

### 5.3.3 Ácido Acrílico

Na Figura (5.11) e Figura (5.12) se encontram as seções de choque integral por simetria do ácido acrílico em suas conformações *s-cis* e *s-trans*. Com relação à simetria  $A'$  do ácido acrílico *s-cis* e *s-trans* não parece haver grande diferença entre os diferentes tipos de cálculo, todos sendo capazes de reproduzir a estrutura larga em torno de 8,3 eV associada à ressonâncias  $\sigma^*$ .

No entanto, há uma diferença significativa entre as posições esperadas pelos diferentes cálculos para as ressonâncias  $\pi^*$  da simetria  $A''$ . Como mostrado na Tabela (5.7), os cálculos feitos com os VVO's foram aqueles que se encontraram mais próximos do esperado pela lei de escala (3.2.1), com a polarização e as configurações utilizadas.



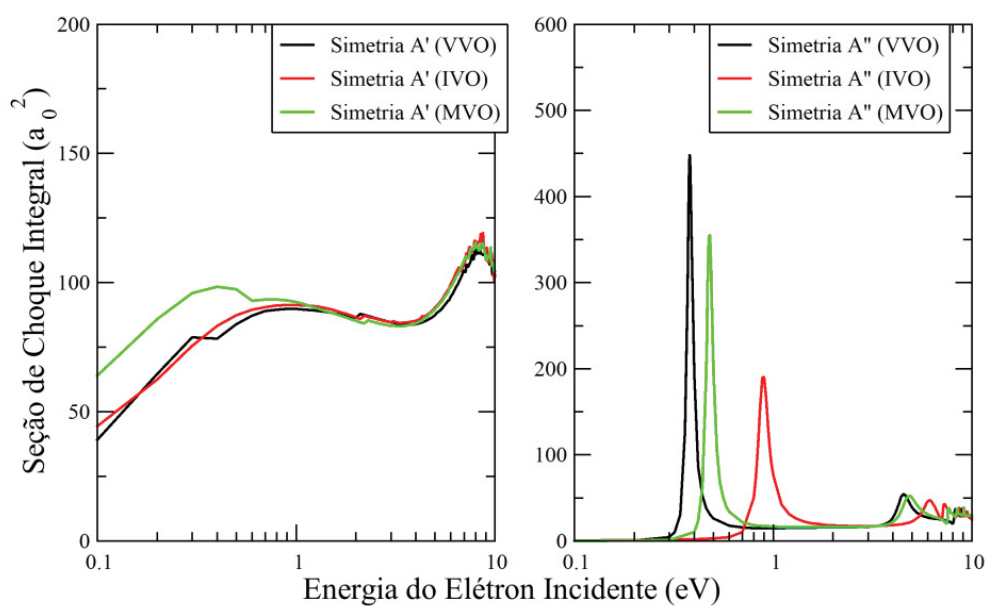


Figura (5.11) - Seção de choque integral das simetrias A' e A'' do ácido acrílico *s-cis* na aproximação SEP usando VVO's, IVO's e MVO's.

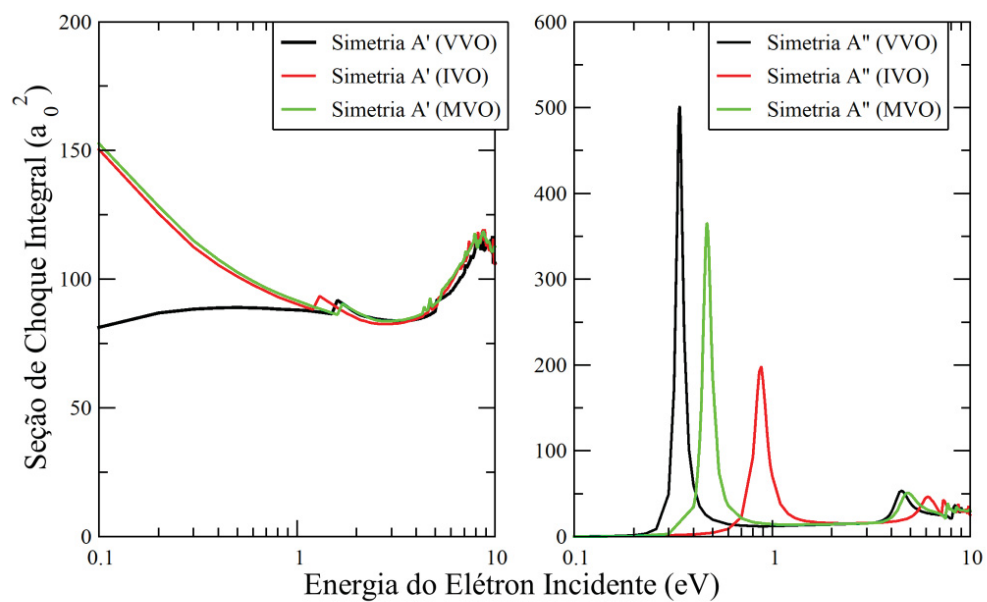


Figura (5.12) - Seção de choque integral das simetrias A' e A'' do ácido acrílico *s-trans* na aproximação SEP usando VVO's, IVO's e MVO's.

Posição das ressonâncias $\pi^*$ da simetria $A''$ do ácido acrílico					
Cálculo	Posição das ressonâncias (eV)				
	<i>S-cis</i>			<i>S-trans</i>	
	$\pi_1^*$	$\pi_2^*$		$\pi_1^*$	$\pi_2^*$
VVO	0,38	4,5		0,34	4,5
IVO	0,90	6,1		0,88	6,1
MVO	0,48	4,8		0,47	4,8
Lei de escala	0,34	3,40		0,31	3,40

Tabela (5.7) – Posição das ressonâncias  $\pi^*$  da simetria  $A''$  do ácido acrílico *s-cis* e *s-trans* nos cálculos SEP.

Na Figura (5.13) estão indicadas as seções de choque integrais das conformações do ácido acrílico na aproximação SEP e SEP+Born. Na Figura (5.14) e Figura (5.15) estão indicadas as seções de choque diferenciais na aproximação SEP+Born. Por mais que haja certas diferenças entre as seções de choque diferenciais dos diferentes cálculos feitos, todos concordam razoavelmente bem com relação ao padrão de oscilação nas energias indicadas.

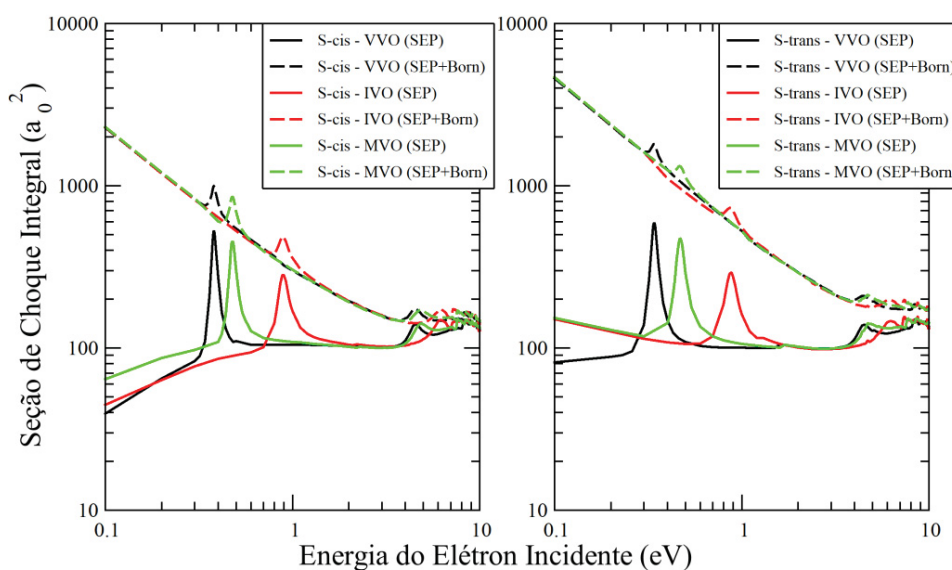


Figura (5.13) - Seção de choque integral do ácido acrílico *s-cis* (esquerda) e *s-trans* (direita) na aproximação SEP e SEP+Born usando VVO's, IVO's e MVO's.

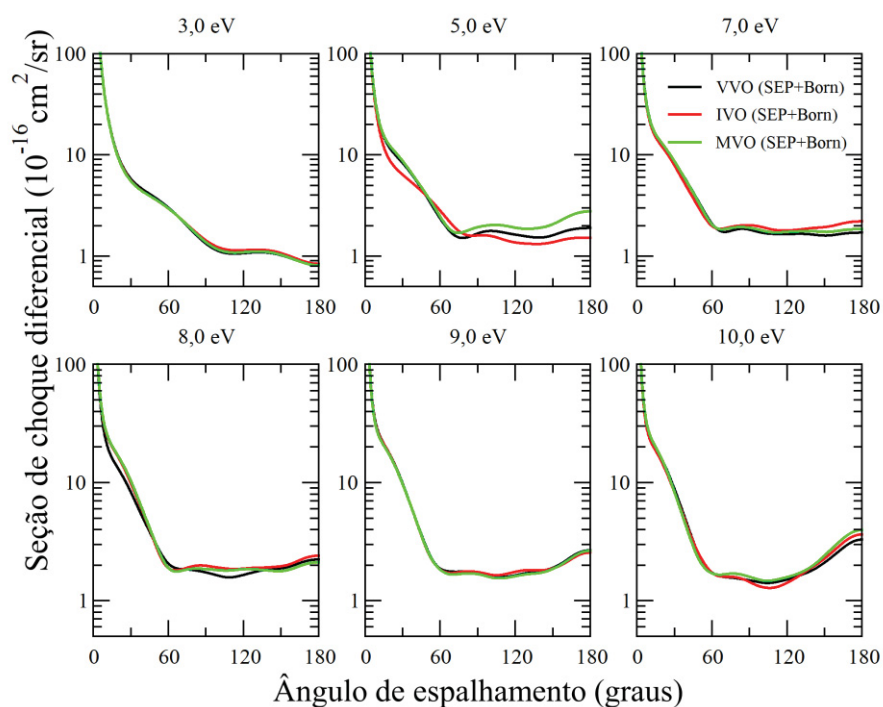


Figura (5.14) - Seções de choque diferenciais do ácido acrílico *s-cis* na aproximação SEP+Born usando VVO's, IVO's e MVO's para algumas energias.

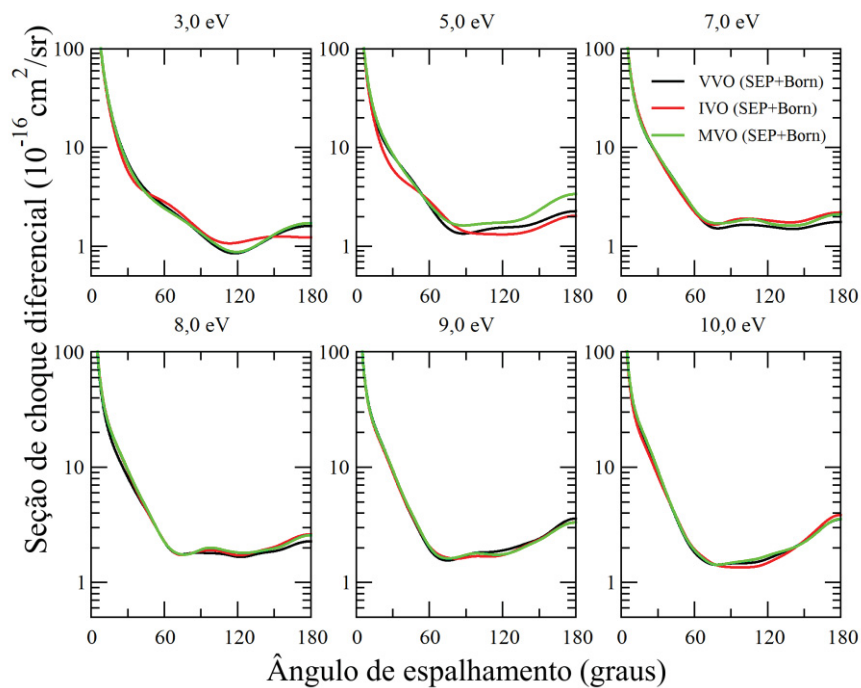


Figura (5.15) - Seções de choque diferenciais do ácido acrílico *s-trans* na aproximação SEP+Born usando VVO's, IVO's e MVO's para algumas energias.

### 5.3.4 Equivalentes Metiladas do Ácido Acrílico

Na Figura (5.16) se encontram as seções de choque integrais para a simetria  $A''$  das equivalentes metiladas do ácido acrílico comparadas com os monômeros de ácido acrílico. Como pode ser visto na

Tabela (5.8), as posições das ressonâncias parecem estar em bom acordo com o esperado pela lei de escala (3.2.1), indicando a desestabilização das ressonâncias do ácido acrílico em todas as equivalentes metiladas, assim como era de se esperar pelos resultados do capítulo anterior.

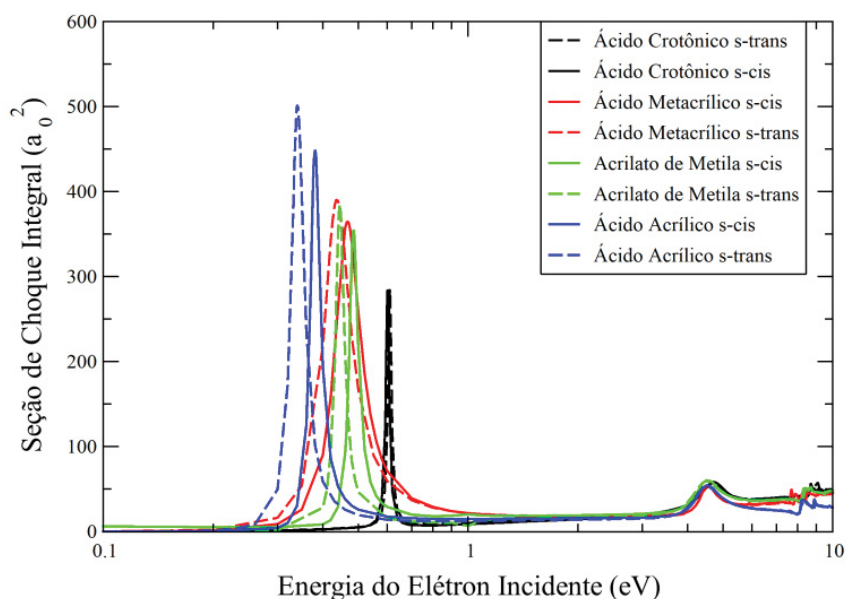


Figura (5.16) - Seção de choque integral da simetria  $A''$  dos monômeros de ácido acrílico e de suas equivalentes metiladas na aproximação SEP usando VVO's.

Molécula	Posição das Ressonâncias $\pi^*$ (eV)				
	Lei de Escala			VVO (SEP)	
	$\pi_1^*$	$\pi_2^*$		$\pi_1^*$	$\pi_2^*$
Ácido Acrílico <i>s-cis</i>	0,34	3,40		0,38	4,5
Ácido Acrílico <i>s-trans</i>	0,31	3,40		0,34	4,5
Ácido Crônico trans <i>s-cis</i>	0,49	3,51		0,60	4,7
Ácido Crônico trans <i>s-trans</i>	0,46	3,51		0,61	4,7
Ácido Metacrílico <i>s-cis</i>	0,45	3,14		0,46	4,5
Ácido Metacrílico <i>s-trans</i>	0,42	3,19		0,43	4,5
Acrilato de Metila <i>s-cis</i>	0,43	3,38		0,48	4,5
Acrilato de Metila <i>s-trans</i>	0,41	3,35		0,44	4,5

Tabela (5.8) - Posições esperadas das ressonâncias  $\pi^*$  dos monômeros de ácido acrílico e suas equivalentes metiladas de acordo com a lei de escala (3.2.1) e cálculos na aproximação SEP com VVO's.

## 5.4 Considerações Finais

A partir dos resultados apresentados nas seções anteriores, é possível afirmar que os VVO's são orbitais passíveis de serem usados em cálculos de espalhamento, estando em acordo com os resultados esperados para as moléculas estudadas.

Ainda é cedo para afirmar se os VVO's seriam mais eficientes para a realização dos cálculos de espalhamento do que os IVO's/MVO's, sendo preciso outros estudos em outras moléculas para que se possa concluir objetivamente sobre sua eficiência.

## Capítulo 6

### Conclusões

Neste trabalho foram apresentadas as seções de choque integrais e diferenciais para o espalhamento elástico de elétrons em baixas energias pelos monômeros de ácido acrílico, pelos dímeros de ácido acrílico e pelas equivalentes metiladas do ácido acrílico (ácido crotônico trans, ácido metacrílico e acrilato de metila). Todas as seções de choque foram calculadas na aproximação de núcleos fixos, utilizando o método multicanal de Schwinger (com parte dos cálculos sendo feitos na versão implementada com pseudopotenciais de BHS e a outra parte sendo feita na versão *all-electron*) nas aproximações estático-troca e estático-troca-polarização. A inclusão de efeitos de longo alcance associados ao momento de dipolo das moléculas analisadas foi feito a partir do *Born-closure*.

Os cálculos de espalhamento feitos para os monômeros de ácido acrílico identificaram a presença de duas ressonâncias  $\pi^*$ , localizadas respectivamente em torno de 0,29-0,35 eV e 4,7 eV, e uma estrutura  $\sigma^*$  em torno de 8,3 eV. Como os monômeros de ácido acrílico são formados por um grupo vinil ligado a um grupo carboxílico, foi feita a comparação das seções de choque dos monômeros de ácido acrílico com o etileno e com o ácido fórmico, com o objetivo de se encontrar semelhanças entre as estruturas ressonantes destas moléculas. Esta comparação revelou que as duas ressonâncias  $\pi^*$  dos monômeros de ácido acrílico surgem em decorrência da interação do grupo vinil com o grupo carboxílico.

Também foi possível relacionar os resultados obtidos neste trabalho com os resultados identificados para a DEA [28] dos monômeros de ácido acrílico. No entanto, certos aspectos relativos à simetria dos fragmentos formados em 0,63 eV (da simetria  $A'$ ) e a simetria do orbital ao qual se associou esta estrutura (da simetria  $A''$ ) indica a existência de outros efeitos que não foram investigados neste trabalho,

não sendo possível indicar de forma objetiva o mecanismo por trás do processo de DEA nesta energia. Possivelmente a realização de um experimento semelhante ao de Janeckova *et al.* [86] para o ácido acrílico poderia indicar qual seria este mecanismo.

Os resultados obtidos para os dímeros de ácido acrílico ressaltam a importância de se estudar os efeitos das ligações de hidrogênio, indicando a delocalização das ressonâncias sobre o dímero como um todo, de forma semelhante à verificada em outros sistemas [44-46].

Todos os cálculos realizados para as equivalentes metiladas do ácido acrílico indicaram que a metilação dos monômeros de ácido acrílico acarreta na desestabilização das ressonância  $\pi_1^*$  e da ressonância  $\pi_2^*$  no caso do ácido crotonico. Este comportamento é consistente com o efeito indutivo e a hiperconjugação ocasionados pela substituição dos hidrogênios dos monômeros de ácido acrílico pelo grupo metil, e com resultados obtidos para os efeitos da metilação em outras moléculas [35-39].

Além disso, verificaram-se os efeitos da metilação nas larguras das ressonâncias  $\pi^*$  (e por consequência no tempo de vida destas ressonâncias) das equivalentes metiladas do ácido acrílico, com cada metilação tendo um efeito distinto nas larguras destas ressonâncias. Também foram identificados diferentes padrões oscilatórios nas seções de choque diferenciais das equivalentes metiladas, algo que pôde ser explicado pelo arranjo mais linear ou mais ramificado [107] das moléculas estudadas.

Por fim, foi possível mostrar que os resultados obtidos com o uso de VVO's em cálculos de espalhamento são consistentes com os resultados obtidos com o uso de IVO's/MVO's e com resultados experimentais existentes (no caso das moléculas de etileno e ácido fórmico). No entanto, para se verificar objetivamente a eficiência dos VVO's em comparação com os IVO's/MVO's nos cálculos de espalhamento ainda são necessários outros testes com outras moléculas e outros cálculos (espalhamento inelástico, espalhamento de pósitrons). De qualquer modo, foi identificado um potencial benefício no uso dos VVO's para os cálculos de espalhamento.

## REFERÊNCIAS

- [1] M. A. Lieberman; A. J. Lichtenberg. Principles of Plasma Discharges and Materials Processing. John Wiley and Sons, 1994.
- [2] L. G. Christophorou; J. K. Olthoff, Gaseous Dielectrics. Springer US, 2001
- [3] H. Nishimura; W. M. Huo; M. A. Ali; Y. Kim. Electron-impact total ionization cross sections of  $\text{CF}_4$ ,  $\text{C}_2\text{F}_6$ , and  $\text{C}_3\text{F}_8$ . J. Chem. Phys., 110, 3811-3822, 1999.
- [4] R. A. Gottscho; C. W. Jurgensen; D. J. Vitkavage. Microscopic uniformity in plasma etching. J. Vac. Sci. Technol. B 10(5), 2133-2147, 1992.
- [5] A. Garscadden. Collision processes relevant to low-temperature plasmas. Z. Phys. D 24, 97-99, 1992
- [6] W. M. Huo; Y. Kim. Electron Collision Cross-Section Data for Plasma Modeling. IEEE Transactions on Plasma Science, 27, 1225-1240, 1999.
- [7] L. G. Christophorou; J. K. Olthoff. Electron interactions with plasma processing gases: presente status and future needs. Appl. Surf. Sci., 192, 309-326, 2002.
- [8] G. V. G. Baranoski; J. G. Rokne; P. Shirley; T. S. Trondsen; R. Bastos. Simulating the aurora. J. Visual. Comput. Animat., 14, 43-59, 2003.
- [9] L. Campbell; M. J. Brunger. Modelling of plasma processes in cometary and planetary atmospheres. Plasma Sources Sci. Technol., 22, 2013.
- [10] P. V. Johnson; C. P. Malone; M. A. Khakoo; J. W. McConkey; I. Kanik. Electron collisions with constituents of planetary atmospheres. J. Phys.: Conf. Ser., 88, 2007



- [11] B. Boudaiffa, P. Cloutier, D. Hunting, M. A. Huels, L. Sanche. Resonant Formation of DNA Strand Breaks by Low-Energy (3 to 20 eV) Electrons. *Science*, 287, 1658-1660, 2000.
- [12] I. Anusiewicz; M. Sobczyk; J. Berdys-Kochanska; P. Skurski; J. Simons. Theoretical Model for Indirect Dissociative Electron Attachment. *J. Phys. Chem. A*, 109, 484-492, 2005.
- [13] X. Pan; P. Cloutier; D. Hunting; L. Sanche. Dissociative Electron Attachment to DNA. *Phys. Rev. Lett.*, 90, 2003.
- [14] J. Simons. How Do Low-Energy (0.1-2 eV) Electrons Cause DNA-Strand Breaks? *Acc. Chem. Res.*, 39, 772-779, 2006.
- [15] L. Sanche. Low energy electron-driven damage in biomolecules. *Eur. Phys. J. D* 35, 367-390, 2005.
- [16] C. Winstead; V. McKoy. Interaction of low-energy electrons with the purine bases, nucleosides, and nucleotides of DNA. *J. Chem. Phys*, 125, 2006.
- [17] C. Winstead; V. McKoy. Resonant interactions of slow electrons with DNA constituents. *Radiat. Phys. Chem.*, 77, 1258-1264, 2008.
- [18] C. Winstead; V. McKoy; S. d'A. Sanchez. Interaction of low-energy electrons with the pyrimidine bases and nucleosides of DNA, 127, 2007.
- [19] D.B. Jones; S. M. Bellm; P. Limão-Vieira; M. J. Brunger. Low-energy electron scattering from pyrimidine: Similarities and differences with benzene. *Chem. Phys. Lett.*, 535, 30-34, 2012.
- [20] F. Martin; P. D. Burrow; Z. Cai; P. Cloutier; D. Hunting; L. Sanche. DNA Strand Breaks Induced by 0–4 eV Electrons: The Role of Shape Resonances. *Phys. Rev. Lett.*, 93, 2004.

- [21] E. R. Alonso; L. Kolesniková; I. Peña; S. T. Shipman; B. Tercero; J. Cernicharo; J. L. Alonso. Waveguide CP-FTMW and Millimeter Wave Spectra of s-Cis- and s-Trans-Acrylic Acid. *J. Mol. Spectrosc.*, 316, 84–89, 2015
- [22] L. E. Johansson; C. Andersson; J. Ellder; P. Friberg; A. Hjalmarson; B. Hoglund; W. M. Irvine; H. Olofsson; G. Rydbeck. Spectral Scan of Orion A and IRC+10216 from 72 to 91 GHz. *Astron. Astrophys.*, 130, 227–256, 1984.
- [23] J. M. Kellya; R. D. Shorta; M. R. Alexander. Experimental evidence of a relationship between monomer plasma residence time and carboxyl group retention in acrylic acid plasma polymers. *Polymer*, 44, 3173-3176, 2003.
- [24] D. Hegemann; E. Korner; S. Guimond. Plasma Polymerization of Acrylic Acid Revisited. *Plasma Process. Polym.*, 6, 246-254, 2009.
- [25] I. Swindells; S. A. Voronin; C. Fotea; M. R. Alexander; J. W. Bradley. Detection of Negative Molecular Ions in Acrylic Acid Plasma: Some Implications for Polymerization Mechanisms. *J. Phys. Chem. B*, 111, 8720-8722, 2007.
- [26] M. H. S. Alavi; M. Habibi; R. Amrollahi; F. A. Taromi. A Study on Plasma Polymerization of Acrylic Acid Using APF Plasma Focus Device. *J. Fusion Energ.*, 30, 184-189, 2011.
- [27] I. Topala; N. Dumitrascu; G. Popa. Properties of the acrylic acid polymers obtained by atmospheric pressure plasma polymerization. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, 267, 442-445, 2009.
- [28] J. Hacaloglu; A. Gokmen; S. Suzer; E. Illenberger; H. Baumgartel. Mass Spectrometric Study of Negative Ions from Unsaturated Carbonyls. *J. Phys. Chem.*, 93, 7095-7098, 1989.
- [29] L. D. Moore; T. Le; G. Fan. DNA Methylation and Its Basic Function. *Neuropsychopharmacology Rev.*, 38, 23-38, 2013.

- [30] D. D. De Carvalho; S. Sharma; J. S. You; S. Su.; P. C. Taberlay; T. K. Kelly; X. Yang; G. Liang; P. A. Jones. DNA Methylation Screening Identifies Driver Epigenetic Events of Cancer Cell Survival. *Cancer Cell*, 21, 655-667, 2012.
- [31] N. F. P. Oliveira; A. C. Planello; D. C. Andia; A. P. S. Pardo. Metilação de DNA e Câncer. *Rev. Bras. Cancerol.*, 56, 493-499, 2010.
- [32] A. Portela; M. Esteller. Epigenetic modifications and human disease. *Nat. Biotechnol.*, 28, 1057-1068, 2010.
- [33] B. R. Herb; F. Wolschin; K. D. Hansen; M. J. Aryee; B. Langmead; R. Irizarry; G. V. Amdam; A. P. Feinberg. Reversible switching between epigenetic states in honeybee behavioral subcastes. *Nat. Neurosci.*, 15, 1371-1375, 2012
- [34] S. D. Biergans; C. Claudianos; J. Reinhard; C. G. Galizia. DNA Methylation Adjusts the Specificity of Memories Depending on the Learning Context and Promotes Relearning in Honeybees. , 9, 82, 2016.
- [35] M. B. Kiataki; D. F. Pastega; M. H. F. Bettega. Electron scattering by the hydrocarbons C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>, and C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>. *Phys. Rev. A*, 96, 042711, 2017.
- [36] F. B. Nunes; M. H. F. Bettega; S. d'A. Sanchez. Substituents' effect in electron attachment to epigenetic modifications of cytosine. *J. Chem. Phys.*, 146, 244314, 2017.
- [37] F. B. Nunes; M. H. F. Bettega; S. d'A. Sanchez. Positron and electron scattering by glycine and alanine: Shape resonances and methylation effect. *J. Chem. Phys.*, 145, 214313, 2016.
- [38] C. Szmytkowski; S. Stefanowska; M. Zawadzki; E. P. Denga; P. Mozejko. Electron collisions with methyl-substituted ethylenes: Cross section measurements and calculations for 2-methyl-2-butene and 2,3-dimethyl-2-butene. *J. Chem. Phys.*, 143, 064306, 2015.

- [39] C. Szmytkowski; S. Stefanowska; M. Zawadzki; E. P. Denga; P. Mozejko. Electron scattering from 2-methyl-1,3-butadiene,  $C_5H_8$ , molecules: Role of methylation. *Phys. Rev. A*, 94, 042706, 2016.
- [40] D. C. Kitchen; N. R. Forde; L. J. Butler. Photodissociation of Acrylic Acid at 193 nm. *J. Phys. Chem. A*, 101, 6603-6610, 1997.
- [41] H. P. Upadhyaya; A. Kumar; P. D. Naik; A. V. Sapre; J. P. Mittal. Dynamics of OH formation in the dissociation of acrylic acid in its  $(n, \pi^*)$  and  $(\pi, \pi^*)$  transitions excited at 248 and 193 nm. *J. Chem. Phys.*, 117, 10097-10103, 2002.
- [42] H. Morita; K. Fuke; S. Nagakura. Electronic Structure and Spectra of Acrylic Acid in the Vapor and Condensed Phases. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 49, 922-928, 1976.
- [43] M. C. Osborne; Q. Li; I. W. M. Smith. Products of the ultraviolet photodissociation of trifluoroacetic acid and acrylic acid. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1, 1447-1454, 1999.
- [44] T. C. Freitas; S. d'A. Sanchez; M. T. do N. Varella; M. H. F. Bettega. Electron collisions with hydrogen-bonded complexes. *Phys. Rev. A*, 84, 2011.
- [45] M. Allan. Electron Collisions with Formic Acid Monomer and Dimer. *Phys. Ver. Lett.*, 98, 2007.
- [46] V. A. S. da Mata; R. A. Mendes; G. L. C. de Souza. Impact of conformation on electron-scattering cross sections for formaldehyde dimers. *Phys. Rev. A*, 98, 2018.
- [47] M. W. Schmidt; E. A. Hull; T. L. Windus. Valence Virtual Orbitals: An Unambiguous ab Initio Quantification of the LUMO Concept. *J. Phys. Chem. A*, 119, p.10408, 2015.
- [48] W. J. Hunt, e W. A. Goddard III. Excited States of H<sub>2</sub>O using improved virtual orbitals. *Chem. Phys. Lett.*, v. 3, p. 414, 1969.

- [49] C. W. Bauschlicher Jr. The construction of modified virtual orbitals (MVO's) which are suited for configuration interaction calculations. *J. Chem. Phys.*, 72, p. 880, 1980
- [50] A. Szabo; N. S. Ostlund. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. Dover Publications, 1996.
- [51] M. W. Schmidt; K. K. Baldridge; J. A. Boatz; S. T. Elbert; M. S. Gordon; J. H. Jensen; S. Koseski; N. Matsunaga; K. A. Nguyen; S. J. Su; T. L. Windus; M. Dupuis; J. A. Montgomery. GAMESS: General Atomic and Molecular Electronic Structures Systems. *Journal of Computational Chemistry*, 14:1347, 1993
- [52] C. J. Joachain. *Quantum Collision Theory*. North-Holland, 1975.
- [53] G. J. Schulz. Resonances in Electron Impact on Diatomic Molecules. *Rev. Mod. Phys.* 45, p. 423-486, 1973.
- [54] M. T. do N. Varella. O Método Multicanal de Schwinger Aplicado ao Espalhamento de Elétrons I: Aspectos Formais. *Physicae*, 1, 2000.
- [55] R. F. da Costa; M. T. do N. Varella; M. H. F. Bettge; M. A. P. Lima. Recent advances in the application of the Schwinger multichannel. *Eur. Phys. J. D*, v. 69, 159, 2015.
- [56] S. W. Staley; J. T. Strnad. Calculation of the energies of  $\pi^*$  Negative Ion Resonance States by the use of Koopman's Theorem. *J. Phys. Chem.*, 1994, 98, 116-121.
- [57] K. Takatsuka; V. McKoy. Extension of the Schwinger variational principle beyond the static-exchange approximation. *Phys. Rev. A*, 24, 1981.
- [58] K. Takatsuka; V. McKoy. Theory of electronically inelastic scattering of electrons by molecules. *Phys. Rev. A*, 30, 1984.

- [59] S. Geltman. *Topics in Atomic Collision Theory*. 1.ed., New York: Academic Press, 1969.
- [60] K. Takatsuka; V. McKoy. Variational stability and the form of the Schwinger multichannel variational principle. *Phys. Rev. A*, 47, 1993.
- [61] M. A. P. Lima; V. McKoy. Aspects of the Schwinger multichannel variational formulation. *Phys. Rev. A*, 24, 1981.
- [62] M. A. P. Lima; L. M. Brescansin; A. J. R. da Silva; C. Winstead; V. McKoy. Applications of the Schwinger Multichannel method to electron-molecule collisions. *Phys. Rev. A*, 41, 1990.
- [63] W. H. Press; S. A. Teukolsky; B. P. Flannery; W. T. Vetterling. *Numerical Recipes*. Cambridge University Press, 1988.
- [64] J. J. Sakurai. *Modern Quantum Mechanics*. 2 ed., Addison-Wesley Publishing Company, 1995.
- [65] M. T. do N. Varella; M. H. F. Bettega; A. P. P. Natalense; L. G. Ferreira; M. A. P. Lima. Applications of the Schwinger Multichannel Method with Pseudopotentials to Electron Scattering from Polyatomic Molecules II. Rotational Excitation Cross Sections. *Braz. J. Phys*, v. 31, p. 21-29, 2001.
- [66] N. F. Lane. The theory of electron-molecule collisions. *Rev. Mod. Phys.*, v. 52, p. 29-119, 1980.
- [67] C. Winstead; Q. Sun; V. McKoy. Low energy electron scattering by  $C_3H_6$  isomers. *J. Chem. Phys.*, 96, p. 4246, 1992.
- [68] G. B. Bachelet, D. R. Hamann, M. Schlüter. Pseudopotentials that Work: From H to Pu. *Phys. Rev. B*, v. 26, p. 4199-4228, 1982.
- [69] D. R. Hamann, M. Schlüter, C. Chiang. Norm-Conserving Pseudopotentials. *Phys. Rev. Lett.* 43, p. 1494-1497, 1979.

- [70] M. H. F. Bettega; L. G. Ferreira; M. A. P. Lima. Transferability of Local-Density Norm-Conserving Pseudopotentials to Electron-Molecule Collision Calculations. *Phys. Rev. A*, v. 47, p. 1111-1118, 1993.
- [71] P. Hohenberg; W. Kohn. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev. B*, v. 136, p. 864-871, 1964.
- [72] W. Kohn; L. J. Sham. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev. A*, v. 140, p. 1133-1138, 1965.
- [73] M. H. F. Bettega; A. P. P. Natalense; M. A. P. Lima; L. G. Ferreira. Note on the generation of gaussian bases for pseudopotential calculations. *Int. J. Quantum Chem.*, v. 60, p. 821-824, 1996.
- [74] W. Fang. Ab initio studies toward understanding photoisomerization of acrylic acid in the gas phase. *Chem. Phys. Lett.*, v. 325, p. 683-692, 2000.
- [75] A. Kubilda; M. N. Ramos; M. Rasanen, J. Nieminen; O. Schrems; R. Fausto. Rotational Isomerism in Acrylic Acid: A Combined Matrix-isolated IR, Raman and ab initio Molecular Orbital Study. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, v. 91, p. 1571-1585, 1995.
- [76] M. F. Arendt; P. W. Browning; L. J. Butler. Emission spectroscopy of the predissociative excited state dynamics of acrolein, acrylic acid, and acryloyl chloride at 199 nm. *J. Chem. Phys.*, v. 103, p. 5877-5885, 1995.
- [77] N. L. Owen. The study of internal rotation in molecules by microwave Spectroscopy. *J. Mol. Struc.*, v. 6, p. 37-47, 1970.
- [78] B. I. Schneider; L. A. Collins. Comparative study of low-energy  $^2\Sigma_g^+$  and  $^2\Pi_g$  scattering in molecular nitrogen. *Phys. Rev. A*, v. 30, p. 95-99, 1984.
- [79] C. Winstead; V. McKoy. Electron collisions with nitrous oxide. *Phys. Rev. A*, v. 57, p. 3589-3597, 1998.

- [80] M. H. F. Bettega. Low-energy electron collision with formic acid. *Phys. Rev. A*, v. 74, 054701, 2006.
- [81] C. S. Trevisan; A. E. Orel; T. N. Rescigno. Low-energy electron scattering by formic acid. *Phys. Rev. A*, v. 74, 042716, 2006.
- [82] K. Aflatoon; B. Hitt; G. A. Gallup; P. D. Burrow. Temporary anion states of selected amino acids. *J. Chem. Phys.*, v. 115, p. 6489-6494, 2001.
- [83] A. Pelc; W. Sailer; P. Scheier; M. Probst; N. J. Mason; E. Illenberger; T. D. Mark. Dissociative electron attachment to formic acid (HCOOH). *Chem. Phys. Lett.*, v. 361, p. 277-284, 2002.
- [84] T. N. Rescigno; C. S. Trevisan; A. E. Orel. Dynamics of Low-Energy Electron Attachment to Formic Acid. *Phys. Rev. Lett.*, v. 96, 213201, 2006.
- [85] G. A. Gallup; P. D. Burrow; I. I. Fabrykant. Electron-induced bond breaking at low energies in HCOOH and glycine: The role of very short-lived  $\sigma^*$  anion states. *Phys. Rev. A*, v. 79, 042701, 2009.
- [86] R. Jabeckova; D. Kubala; O. May; J. Fedor; M. Allan. Experimental Evidence on the Mechanism of Dissociative Electron Attachment to Formic Acid. *Phys. Rev. Lett.*, v. 111, 213201, 2013.
- [87] V. Vizcaino; M. Jelisavcic; J. P. Sullivan; S. J. Buckman. Elastic electron scattering from formic acid (HCOOH): absolute differential cross-sections. *New J. Phys.*, v. 8, 85, 2006.
- [88] F. A. Gianturco; R. R. Lucchese. Electron scattering by formic acid in the gas phase: comparing measured and computed angular distributions. *Eur. Phys. J. D*, v. 39, p. 399–405, 2006.
- [89] R. Naghma; B. Antony. Total Scattering Cross Sections for Ethylene by Electron Impact for Incident Electron Energies from 1 to 2000 eV. *Int. J. Quantum Chem.*, v. 114, p. 271-277, 2014.



- [90] C. Szmytkowski; S. Kwitnewski; E. Ptasinska-Denga. Electron collisions with tetrafluoroethylene  $C_2F_4$  and ethylene  $C_2H_4$ ...molecules. *Phys. Rev. A*, v. 68, 032715, 2013.
- [91] C. S. Trevisan; A. E. Orel; T. N. Rescigno. *Ab initio* study of low-energy electron collisions with ethylene. *Phys. Rev. A*, v. 68, 062707, 2003.
- [92] R. Panajotovic; M. Kitajima; H. Tanaka; M. Jelisavcic; J. Lower; L. Campbell; M. J. Brunger; S. J. Buckman. Electron collisions with ethylene. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, v. 36, p. 1615-1626, 2003.
- [93] C. Winstead; V. McKoy; M. H. F. Bettega. Elastic electron scattering by ethylene  $C_2H_4$ . *Phys. Rev. A*, v. 72, 042721, 2005.
- [94] L. M. Brescansin; L. E. Machado; M. T. Lee. Low-energy elastic scattering of electrons by ethylene. *Phys. Rev. A*, v. 57, p. 3504-3510, 1998.
- [95] M. Mendes; A. S. Barbosa; F. Ferreira da Silva; N. C. Jones; S. V. Hoffmann; G. García; M. H. F. Bettega; P. Limão-Vieira. Probing the Lowest-Lying Electronic States of Acrylic Acid by Experimental and Theoretical Methods. *J. Phys. Chem. A*, v. 122, p. 8191-8197, 2018.
- [96] R. Fausto. An infrared and raman spectroscopic study of crystalline trans-crotonic acid. *J. Mol. Struct.*, v. 377, p. 181-192, 1996.
- [97] N. Kus; R. Fausto. Near-infrared and ultraviolet induced isomerization of crotonic acid in  $N_2$  and Xe cryomatrices: First observation of two high-energy trans C–O conformers and mechanistic insights. *J. Chem. Phys.*, v. 141, 234310, 2014.
- [98] T. Ukaji. The Molecular Structure of the Monomer and the Dimer of Methacrylic Acid. *B. Chem. Soc. JPN*, v. 32, p.1270-1275, 1959.
- [99] H. M. Badawi; M. A. A. Al-Khaldi; S. S. A. Al-Abbad; Z. H. A. Al-Sunaidi. Rotational barriers in monomeric  $CH_2=CX-COOH$  and  $CH_2=CX-CONH_2$  (X is H

or CH<sub>3</sub>) and vibrational analysis of methacrylic acid and methacrylamide. *Spectrochim. Acta A*, v. 68, p. 432-442, 2007.

- [100] J. J. C. Teixeira-Dias; R. Fausto. Molecular structure of methyl acrylate: the high energy s-trans-(C-O) conformer. *J. Mol. Struct.*, v. 282, p. 123-129, 1993.
- [101] P. Carmona; J. Moreno. The Infrared Spectra and Structure of Methyl Acrylate. *J. Mol. Struct.*, v. 82, p. 177-185, 1982.
- [102] M. D. G. Faria; J. J. C. Teixeira-Dias; R. Fausto. Conformational stability for methyl acrylate: a vibrational spectroscopic and ab initio MO study. *Vib. Spectrosc.*, vol. 2, p. 43-60, 1991.
- [103] T. Egawa; S. Maekawa; H. Fujiwara; H. Takeuchi; S. Konaka. Molecular structure and conformation of methyl acrylate. A gas electron diffraction study augmented by ab initio calculation and rotational constants. *J. Mol. Struct.*, v. 352, p.193-201, 1995.
- [104] R. J. Loncharich; T. R. Schwartz; K. N. Houk. Theoretical Studies of Conformations of Acrolein, Acrylic Acid, Methyl Acrylate, and Their Lewis Acid Complexes. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 109, p. 14-23, 1987.
- [105] IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book"). Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). Online version (2019-) created by S. J. Chalk. ISBN 0-9678550-9-8. <https://doi.org/10.1351/goldbook>.
- [106] L. Salvatella. The alkyl group is a -I +R substituent. *Educación Química*, v. 28, p. 232-237, 2017.
- [107] M. H. F. Bettge; C. Winstead; V. McKoy. Low-energy electron scattering from C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OH isomers. *Phys. Rev. A*, v. 82, 062709, 2010.